

OCT 15 1923

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

44. Band, 1. und 2. Heft

(Mit 40 Textfiguren)

(Ausgegeben am 9. Juni 1923)

Wien 1923

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Aszkenazy B. , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. VI. Über die Früchte von <i>Gleditschia triacanthos</i> L.	1
Bard L. und Zellner J. , Zur Chemie der höheren Pilze. XVII. Mitteilung. Über <i>Amanita muscaria</i> L., <i>Inoloma alboviolaceum</i> Pers., <i>Boletus Satanas</i> Lenz. und <i>Hydnum versipelle</i>	9
Vogl H. , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. V. Über <i>Alchemilla alpina</i> L.	19
Uhl A. und Kestranek W. , Die elektrometrische Titration von Säuren und Basen mit der Antimon-Indikatorelektrode	29
Kailan A. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. N. 151. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 15. Über die Abhängigkeit dieser Wirkung vom absorbierten Strahlenanteil nebst Notiz über die Reduktion von Kaliumpersulfat	35
Kremann R. und Janetzky E. , Das ternäre System Antipyrin-Coffein-Wasser. Ein Beitrag zur Kenntnis des Migränins. (Mit 19 Textfiguren)	49
Kremann R., Hönigsberg E. und Mauermann O. , Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XLI. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte der isomeren Dinitrotoluole mit Aminen, beziehungsweise Kohlenwasserstoffen. (Mit 21 Textfiguren)	65

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kohn M. und Fink A.**, Über einige Bromderivate des Phenols und die Beweglichkeit der Bromatome in denselben. (Mit 2 Textfiguren.)
- Späth E. und Gangl J.**, Über die Anhaloniumalkaloide. VI. Anhalonin und Lophophorin.
- Kohn M. und Jawetz M.**, Über einige Bromderivate des *o*-Kresols und die Beweglichkeit der Bromatome in denselben. (Mit 2 Textfiguren.)
- Kohn M. und Benczer L.**, Zur Kenntnis der Eisenzyanverbindungen.
- Moser L.**, Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen. III. Mitteilung. Die Trennung des Urans vom Titan, Eisen und Aluminium.
- Moser L. und Herzner R.**, Die Darstellung von reinem Ammoniak. (Mit 1 Textfigur.)
- Dischendorfer O.**, Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie. I. Mitteilung. Über das Betulin. (Mit 6 Textfiguren.)
- Kremann R. und Dietrich K.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XLII. Mitteilung. Die binären Systeme von Succinimid mit Phenolen. (Mit 4 Textfiguren.)

Beitr

VI. Ü

Ü

riacan

Ioser

alkaloic

ecler

Reserv

in ges

nurch

olgende

Da

er Reif

Di

artigen

chichte

nd die

chen I

stärke

ie sind

1 C

2 F

3 A

4 F

5 C

6 C

Chemie

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

VI. Über die Früchte von *Gleditschia triacanthos* L.

Von

Binem Aszkenazy

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1923)

Über die chemischen Bestandteile der Früchte von *Gleditschia triacanthos* liegen bereits mehrere Angaben vor, und zwar von Moser¹ (Fett und Eiweiß), Paul und Cownley² (Abwesenheit von Alkaloiden), Plugge und Rauwerda³ (Abwesenheit von Cytisin), Leclerc du Sablon⁴ (Zucker im keimenden Samen), Goret⁵ (Reservekohlehydrate) und Kryz⁶ (Kohlehydrate und Fermente). Ein geschlossenes Bild der chemischen Zusammensetzung wird durch diese Untersuchungen nicht geliefert; es soll durch die folgenden Mitteilungen vervollständigt werden.

Das Material wurde in Wiener Gärten im November, zur Zeit der Reife gesammelt, Hülsen und Samen getrennt untersucht.

I. Die Samen.

Diese bestehen aus 3 Schichten: 1. Aus einer festen, hornartigen Außenschicht von brauner Farbe, 2. einer weißen Endospermhichte, die aus langgestreckten Zellen mit großen Hohlräumen und dicken, glasigen Wänden besteht und nach dem mikrochemischen Befund Fett und Protein, viel Schleimsubstanz, aber keine Stärke enthält, 3. den gelbgefärbten Kotyledonen mit dem Embryo; sie sind reich an Eiweiß und Fett, aber frei von Stärke, die somit

¹ Centralbl. f. Agricultur-Chemie, 1879, 388 (*Gleditschia glabra*).

² Pharm. Journ. 1887, 317.

³ Arch. d. Pharm. 1896, 234, Bd. 692.

⁴ Revue génér. de Bot. 1895, 401.

⁵ Compt. rend. 1900, II, 60.

⁶ Österr. Chem.-Zeitg. 1919, 126 u. 167.

in den Samen überhaupt nicht vorkommt. Für die folgende Untersuchung wurden meist die ganzen Samen in feingepulvertem Zustande verwendet.

1. Der Petrolätherauszug besteht aus einem gelbgrünen fetten Öl, dessen Kennzahlen folgende sind:

Säurezahl: 5.3156 g Öl verbrauchen zur Neutralisation 1.1 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.028524 g KOH), daher Säurezahl = 5.90.

Verseifungszahl: 1.124 g Öl verbrauchen zur Verseifung 7.51 cm³ derselben Lauge, daher Verseifungszahl = 190.58.

Jodzahl: 0.1700 g Öl benötigten eine Jodmenge, die 16.85 cm³ Natriumthiosulfatlösung (1 cm³ = 0.01212 g Jod) entsprach; somit Jodzahl = 120.1

Unverseifbares
3.54%.

Das spezifische
40° 1.4721.

Das Öl ist
wie auch aus dem

0.0813 g Öl an
Oxydation an der Luft

Nach 24 St

> 2 Ta

> 5

> 7

> 10

> 12

Werden die
Ordinate aufgetragen
von dem gewöhnlichen
Senkung zeigt; die
des Maximums, das
ist, dürfte auf das Vorhandensein flüchtiger Fettsäuren oder gasförmiger Oxydationsprodukte zurückzuführen sein.

Die genauere Untersuchung des Öles erfolgte in der gebräuchlichen Weise durch Verseifung und Ausschütteln der wässrigen Seifenlösung mit Äther zur Beseitigung der sogenannten unverseifbaren Anteile, Abscheidung der Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure und Trennung mittels der Bleisalze. Die Menge der in Äther unlöslichen Bleiseifen war sehr gering und demgemäß auch die Quantität der daraus abgeschiedenen festen Fettsäuren, die nach wiederholter Umfällung aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 58 bis 60° schmolzen, jedoch nicht weiter untersucht werden konnten. Die aus den in Äther löslichen Bleiseifen gewonnenen flüssigen Fettsäuren wurden in bekannter Weise mit Permanganat oxydiert. Dabei ergab sich eine feste Ausscheidung (M) und ein Fitrat (N). Das letztere wurde nach dem Neutralisieren stark eingeeengt und sodann wieder angesäuert, wobei keine Aus-

This Volume
bound too
To micro-
well

Die Unterscheidung erfolgte. Stoffe der Hexaoxystearinsäure-(beziehungsweise Linolensäure-)gruppe sind also nicht vorhanden. Der Niederschlag *M* wurde nach dem Trocknen zur Beseitigung nicht oxydierender Säure mit Petroläther ausgezogen und hierauf abwechselnd fünfmal mit Äther und Wasser ausgezogen. Aus der Kopffraktion der Ätherauszüge ließ sich durch mehrfaches Krystallisieren aus Ätheralkohol ein einheitliches, aus anscheinend rhombischen Tafeln krystallisierendes Produkt mit dem scharfen Schmelzpunkt 129.5 bis 130.5° gewinnen, das mit einer der bekannten Dioxy-stearinsäuren identisch ist.

0.560 mg CO₂, daher H =

2, also H = 11.42%, C =

Die Substanz gestaltete sich recht leicht zur Saponifikation aus Äther, doch konnten zwei Oxydationseinheitlicher chemischer Natur aus siedendem Wasser durch Erhitzen mit dem Fp. 172 bis 173° erhalten werden, identisch.

Die Substanz zeigt geringe Mengen eines Oxydationsproduktes bei der dritten Verbrennung, welches dem CuO überschichtet, der Probe wesentlich zu tief. Es handelt sich um Seifenspuren.

30 mg CO₂, H = 10.28%.

230 mg gaben 3.810 mg H₂O und 9.340 mg CO₂; H = 10.08%, C = 60.22%;
885 mg gaben 8.660 mg CO₂, C = 60.79%.

Ber. für C₁₈H₃₆O₆: H = 10.34%, C = 62.07%.

Die andere Säure ist in Alkohol leichter löslich und krystallisiert aus diesem in feinen Nadelchen vom Fp. 158°. Sie ist nicht analysiert worden, dürfte aber wohl eine isomere Tetraoxystearinsäure sein.

Das Öl besteht somit ganz überwiegend aus Säuren der Ölsäure- und Linolsäurereihe; feste Fettsäuren sind nur in sehr geringer Menge, Linolensäuren gar nicht vorhanden.

Der oben erwähnte, die unverseifbaren Stoffe enthaltende Ätherauszug, der eine gelbrote, salbenartige Masse darstellt, wurde zunächst durch Umkrystallisieren aus Essigester von den färbenden Bestandteilen befreit und der so erhaltene Körper mehrfach aus Äther umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel scheidet er sich

the is
too close
-o-film

in den Samen überhaupt nicht vorkommt. Für die folgende Untersuchung wurden meist die ganzen Samen in feingepulvertem Zustande verwendet.

1. Der Petrolätherauszug besteht aus einem gelbgrünen fetten Öl, dessen Kennzahlen folgende sind:

Säurezahl: 5.3156 g Öl verbrauchen zur Neutralisation 1.1 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.028524 g KOH), daher Säurezahl = 5.90.

Verseifungszahl: 1.124 g Öl verbrauchten zur Verseifung 7.51 cm³ derselben Lauge, daher Verseifungszahl = 190.58.

Jodzahl: 0.1700 g Öl benötigten eine Jodmenge, die 16.85 cm³ Natriumthiosulfatlösung (1 cm³ = 0.01212 g Jod) entsprach; somit Jodzahl = 120.1.

Unverseifbares: 4.630 g Öl lieferten 0.1651 g unverseifbare Stoffe, somit 3.54%.

Das spezifische Gewicht bei 15° beträgt 0.943, der Berechnungsindex bei 40° 1.4721.

Das Öl ist ein halbtrocknendes; dies geht aus der Jodzahl wie auch aus dem folgenden Trockenversuch nach Weger hervor:

0.0813 g Öl auf einer Glasplatte sehr dünn aufgestrichen, zeigten bei der Oxydation an der Luft folgende Gewichtsänderung:

Nach 24 Stunden: 0.0816 g	Nach 13 Tagen: 0.0896 g
» 2 Tagen 0.0816 g	» 14 » 0.0886 g
» 5 » 0.0819 g	» 16 » 0.0876 g
» 7 » 0.0827 g	» 21 » 0.0856 g
» 10 » 0.0866 g	» 26 » 0.0855 g
» 12 » 0.0896 g	» 40 » 0.0851 g

Werden die Zeiten auf der Abszisse, die Gewichte auf der Ordinate aufgetragen, so ergibt sich eine Kurve, die abweichend von dem gewöhnlichen Verlauf nach dem Maximum eine starke Senkung zeigt; diese auffällige Gewichtsabnahme nach Erreichung des Maximums, das durch 10.2% Gewichtszunahme gekennzeichnet ist, dürfte auf das Vorhandensein flüchtiger Fettsäuren oder gasförmiger Oxydationsprodukte zurückzuführen sein.

Die genauere Untersuchung des Öles erfolgte in der gebräuchlichen Weise durch Verseifung und Ausschütteln der wässrigen Seifenlösung mit Äther zur Beseitigung der sogenannten unverseifbaren Anteile, Abscheidung der Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure und Trennung mittels der Bleisalze. Die Menge der in Äther unlöslichen Bleiseifen war sehr gering und demgemäß auch die Quantität der daraus abgeschiedenen festen Fettsäuren, die nach wiederholter Umfällung aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 58 bis 60° schmolzen, jedoch nicht weiter untersucht werden konnten. Die aus den in Äther löslichen Bleiseifen gewonnenen flüssigen Fettsäuren wurden in bekannter Weise mit Permanganat oxydiert. Dabei ergab sich eine feste Ausscheidung (M) und ein Fitrat (N). Das letztere wurde nach dem Neutralisieren stark eingeeengt und sodann wieder angesäuert, wobei keine Aus-

Scheidung erfolgte. Stoffe der Hexaoxystearinsäure-(beziehungsweise Linolensäure-)gruppe sind also nicht vorhanden. Der Niederschlag *M* wurde nach dem Trocknen zur Beseitigung nicht oxydierter Säure mit Petroläther ausgezogen und hierauf abwechselnd fünfmal mit Äther und Wasser ausgezogen. Aus der Kopffraktion der Ätherauszüge ließ sich durch mehrfaches Krystallisieren aus Ätheralkohol ein einheitliches, aus anscheinend rhombischen Tafeln krystallisierendes Produkt mit dem scharfen Schmelzpunkt 29·5 bis 130·5° gewinnen, das mit einer der bekannten Dioxytearinsäuren identisch ist.

Analyse: 3·844 mg gaben 3·890 mg H₂O und 0·560 mg CO₂, daher H = 11·32%, C = 67·83%.

0·970 mg lieferten 4·050 mg H₂O und 9·870 mg CO₂, also H = 11·42%, C = 67·80%.

Gef. im Mittel: H = 11·37%, C = 67·82%;

ber. für C₁₈H₃₆O₄: H = 11·39%, C = 68·35%.

Die Aufarbeitung der übrigen Auszüge gestaltete sich recht mühsam und erforderte eine umständliche Fraktionierung aus Äther, Wasser und schließlich aus Alkohol. Endlich konnten zwei Oxy Säuren isoliert werden, die den Eindruck einheitlicher chemischer Individuen machen. Die eine krystallisiert aus siedendem Wasser in Sternchen, aus Alkohol in kleinen Prismen mit dem Fp. 172 bis 174°. Sie ist wohl mit der Sativinsäure identisch.

Analyse: Die Substanz hinterließ bei der Verbrennung geringe Mengen eines äußerst schwer verbrennlichen kohligen Rückstandes; bei der dritten Verbrennung wurde deshalb die Substanz im Platinschiffchen mit feinem CuO überschichtet, der erhaltene Wert für C ist etwas größer, aber noch immer wesentlich zu tief. Es dürfte sich um die Anwesenheit hartnäckig festgehaltener Seifenspuren handeln. Eine weitere Reinigung verhinderte der Materialmangel.

0·203 mg Substanz gaben 3·860 mg H₂O und 9·330 mg CO₂, H = 10·28%, C = 60·54%;

0·230 mg gaben 3·810 mg H₂O und 9·340 mg CO₂; H = 10·08%, C = 60·22%;

0·885 mg gaben 8·660 mg CO₂, C = 60·79%.

Ber. für C₁₈H₃₆O₆: H = 10·34%, C = 62·07%.

Die andere Säure ist in Alkohol leichter löslich und krystallisiert aus diesem in feinen Nadelchen vom Fp. 158°. Sie ist nicht analysiert worden, dürfte aber wohl eine isomere Tetraoxystearinsäure sein.

Das Öl besteht somit ganz überwiegend aus Säuren der Ölsäure- und Linolsäurereihe; feste Fettsäuren sind nur in sehr geringer Menge, Linolensäuren gar nicht vorhanden.

Der oben erwähnte, die unverseifbaren Stoffe enthaltende Ätherauszug, der eine gelbrote, salbenartige Masse darstellt, wurde zunächst durch Umkrystallisieren aus Essigester von den färbenden Bestandteilen befreit und der so erhaltene Körper mehrfach aus Äther umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel scheidet er sich

in Nadeln, aus heißem Alkohol in Blättchen aus. Es liegt ein Phytosterin vor. Der Fp. liegt im geschlossenen, mit CO_2 gefüllten Röhrchen bestimmt, bei 152 bis 153°, im offenen Röhrchen etwa 10° tiefer, wobei Zersetzung eintritt. Die Farbenreaktionen der Sterine sind sehr ausgeprägt. Die Analyse führt zu der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Analyse: 3.859 mg, im Vakuum getrocknet, gaben 4.030 mg H_2O und 11.660 mg CO_2 , daher $\text{H} = 11.60\%$, $\text{C} = 82.41\%$;

4.054 mg gaben 4.310 mg H_2O und 12.250 mg CO_2 , somit $\text{H} = 11.90\%$, $\text{C} = 82.41\%$;

0.0750 g im Wasserstoffstrom bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet, zeigte einen Gewichtsverlust von 0.0015 g, somit $\text{H}_2\text{O} = 2.00\%$;

0.1327 g verloren, in gleicher Weise behandelt, 0.0028 g, daher $\text{H}_2\text{O} = 2.11\%$

Gef. im Mittel: $\text{H} = 11.75\%$, $\text{C} = 82.41\%$, $\text{H}_2\text{O} = 2.05\%$;

ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: $\text{H} = 11.72\%$, $\text{C} = 82.75\%$, $\text{H}_2\text{O} = 2.07\%$.

Auffallend und ohne Analogie ist der Umstand, daß die Substanz bloß ein halbes Molekül Krystallwasser enthält; weiter, daß sie optisch inaktiv ist, wenigstens zeigte eine 2.14prozentige Lösung in Chloroform keine meßbare Drehung der Polarisationsebene; an der Luft ist sie im Gegensatz zu den Pilzsterinen, die sich bald gelb färben, recht beständig, obwohl sie gleich diese zwei Doppelbindungen enthält.

Jodzahl: 0.1291 g addieren eine Menge Hübl'scher Lösung, die 11.4 cm einer Natriumthiosulfatlösung ($1 \text{ cm}^3 = 0.01282 \text{ g J}$) entsprach, daher Jodzahl = 115, auf das Molgewicht bezogen 500; berechnet für J_4 505.3.

Das Acetylderivat des Körpers, in gebräuchlicher Weise bereitet und wiederholt aus Äther und Alkohol umkrystallisiert, bildet perlmutterglänzende Blättchen, die (im geschlossenen, mit CO_2 gefülltem Röhrchen) bei 164° schmelzen.

4.151 mg Substanz lieferten 4.380 mg H_2O und 12.450 mg CO_2 , somit $\text{H} = 11.72\%$, $\text{C} = 82.81\%$;

3.680 mg gaben 3.910 mg H_2O und 11.040 mg CO_2 , somit $\text{H} = 11.89\%$, $\text{C} = 81.82\%$.

Für die Formel: $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O} \cdot \text{COCH}_3$ berechnet sich $\text{H} = 11.11\%$, $\text{C} = 82.07\%$; die Analysendaten würden hier besser auf eine um 2 H reichere Formel stimmen, die für $\text{H} = 11.49\%$ und für $\text{C} = 81.70\%$ verlangt, doch spricht gegen die letztere Formel die Analyse der Muttersubstanz und das Vorhandensein zweier Doppelbindungen. Eine Entscheidung ist vorläufig nicht möglich.

2. Der alkoholische Extrakt ist seiner Menge nach gering. Durch Ausschütteln mit Äther von Fettresten befreit, stellt er eine braune, dickflüssige, sauer reagierende Masse dar, die süß schmeckt. Fehling'sche Lösung reduziert und optisch aktiv (rechtsdrehend) ist, sich aber nicht leicht in Wasser löst und kein Osazon liefert. Bezüglich dieser Substanz konnte keine Klarheit gewonnen werden.

1 Vielleicht steht sie dem Glycyrrhizin nahe.

liegt außerdem ergab der Samenauszug eine geringe Fällung mit Kalium-
gefüllte Quecksilberjodid, wahrscheinlich von Cholin herrührend, doch war
ne Identifizierung wegen der zu geringen Substanzmenge nicht
durchführbar.

3. Der Wasserauszug bildet, heiß bereitet, eine sehr viskose,
schleimige Flüssigkeit. Die Schleimsubstanzen rühren größtenteils
vom Endosperm her. Dieses wurde einer gesonderten Untersuchung
unterzogen. Es quillt in kaltem Wasser unter bedeutender Volums-
ermehrung auf und bildet eine Gallerte, die sich beim anhaltenden
Kochen mit viel Wasser zu einer sehr viskosen Flüssigkeit löst.
Diese Lösung wird gefällt durch Bleiessig, weniger vollständig
durch Bleizucker, ferner durch Ätzbaryt sowie durch Aceton und
Alkohol, nicht durch Eisenchlorid und Ammoniak, nicht durch
Laugen (wie die Pektine) und nicht durch Säuren (wie manche
Schleime). Von einem Abbau wurde abgesehen, da dieser bereits
von Goret (l. c.) durchgeführt worden ist, wobei Mannose und
Galaktose als Komponenten nachgewiesen wurden.

4. Die Proteide des Samens wurden nicht näher untersucht,
doch wurde festgestellt, daß nicht, wie Kryz annahm, das Endo-
perm, sondern die Kotyledonen der eigentliche Sitz der Eiweiß-
stoffe sind. Wohl enthält das Endosperm Protein, aber nur in
geringer Menge, wie folgende Zahlen zeigen.

100 g lufttrockene Samen ergaben bei sorgfältiger mechanischer Trennung
22.40% Schalen und Endosperm, 37.60% Kotyledonen und Embryos; die ersteren
zeigten einen N-Gehalt von 1.120%, entsprechend 7% Rohprotein; die letzteren
einen N-Gehalt von 7.570%, entsprechend 47.30% Rohprotein; daraus berechnet
sich, daß in 100 g Samen 22.150% Rohprotein enthalten sind, wovon 4.370% auf
die weiße und braune Schichte (Endosperm und Schale) und 17.780% auf die gelbe
Schichte (Kotyledonen und Embryo) entfallen. Die letztere ist auch die fettreichere,
denn sie enthält etwa 80% Öl, während die beiden anderen zusammen ungefähr
10% fettes Öl enthalten.

5. Einige quantitative Bestimmungen sollen das Bild der
chemischen Zusammensetzung des Samens abrunden.

1. 4.4785 g Trockensubstanz gaben 0.1827 g Ätherauszug, also 4.080%.

2. 5.000 g Trockensubstanz, mit siedendem Wasser erschöpft, auf 1 l ge-
bracht, davon 100 cm³ eingedampft, Rückstand 0.150 g, Asche desselben 0.0165 g,
daher Extrakt 300%, Extraktasche 3.30%; diese Bestimmung ist ungenau wegen der
Schwerlöslichkeit der schleimigen Kohlehydrate.

3. 2.6997 g Trockensubstanz lieferten 0.2185 g Pentosane (nach Tollens),
also 8.090%; 2.9753 g gaben 0.2327 g = 7.80% Pentosane (nach Tollens).

4. 2.5191 g Trockensubstanz gaben 0.2789 g Rohfaser (nach Weender),
somit 11.070%.

5. 1.0215 g Trockensubstanz lieferten 0.03480 g Rohasche = 3.80%;
9.0135 g „ „ 0.3480 g „ = 3.750%.

6. 1.047 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 12.5 cm³ H₂SO₄
(1 cm³ = 0.003098 g N), somit N = 3.720%; 0.896 g Substanz verbrauchten
4.6 cm³ derselben Säure, N = 3.590%.

Somit enthält der Same in der Trockensubstanz:

Ätherextrakt	4·080%	Pentosane	7·95
wasserlösl. Stoffe zirka	30·0	Gesamtasche	3·78
wasserlösl. Mineralstoffe	3·3	Rohprotein	22·81
Rohfaser	11·07	Stärke	0·00

Der Fehlbetrag von etwa 230/0 geht hauptsächlich auf Rechnung von Polysacchariden, die in Wasser nicht löslich sind.

II. Die Hülsen.

Da das Material sehr voluminös und arm an löslichen Bestandteilen ist, wurde es aus Ersparungsrücksichten direkt mit Alkohol ausgezogen, der Extrakt möglichst vom Alkohol befreit und mit Wasser angerührt. Der ungelöst bleibende Anteil wurde getrocknet und der Reihe nach mit Petroläther (A), Äther (B) und Alkohol (C) behandelt, der wasserlösliche Teil des ursprünglichen Extraktes (D) hingegen direkt weiter verarbeitet.

1. Der Auszug A bildet ein dunkles, rasch verharzendes Öl, das reich an unverseifbaren Bestandteilen ist.

3·5572 g Öl verbrauchten zur Neutralisation 5·52 cm³ Kalilauge (1 cm³ = 0·02795 g KOH) und weiters zur Verseifung 8·05 cm³ derselben Lauge, daher Säurezahl = 43·3, Verseifungszahl = 106·5.

0·2003 g Öl verbrauchten eine Menge Hübl'scher Lösung, die 7·5 cm³ Thio-sulfatlösung (1 cm³ = 0·01282 g J) entsprach, somit Jodzahl = 48.

2. Der Extrakt B ist eine schwarze, harzige Masse, aus der sich durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol unter Tierkohlezusatz eine gelbliche Substanz von wachsartiger Beschaffenheit gewinnen ließ, deren geringe Menge aber eine nähere Untersuchung nicht gestattete.

3. Die Lösung C enthielt hauptsächlich ein Phlobaphen, das durch Eingießen der konzentrierten, alkoholischen Lösung in wenig mit Salzsäure versetztes Wasser in Flocken gefällt wird und im luft-trockenen Zustande ein rötlichbraunes Pulver bildet. Einige Reaktionen dieses Stoffes sind in der nachfolgenden Tabelle angeführt. Wird der Körper mit Ätzkali verschmolzen, die Schmelze nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherextrakt neuerdings mit Wasser aufgenommen, so erhält man eine Flüssigkeit, welche die Reaktionen des Brenzkatechins zeigt (sofortige Reduktion ammoniakalischer Silberlösung; auf Zusatz von Eisenchlorid Grünfärbung, die auf Sodazusatz in Violett umschlägt; Fällung durch Bleizucker), doch gelang es nicht, das Brenzkatechin als solches darzustellen.

4. Die Lösung D ist reich an Gerbstoffen. Diese werden durch basisches Bleiazetat gefällt; der entbleite Niederschlag liefert beim Eindampfen im Vakuum eine braune, amorphe Masse, deren Reaktionen in der folgenden Tabelle angegeben sind.

Reagens	Phlobaphen in alkoholischer Lösung	Gerbstoff in wäßriger Lösung
Bleizucker	gelbbraune Fällung	gelbe Fällung
Kupferacetat	braune Fällung	Braunfärbung, beim Kochen schmutziggrüne Fällung
Kaliumbichromat	rote Färbung	gelbbraune Fällung
Ammonmolybdat	keine Reaktion	Braunfärbung, beim Erhitzen schmutziggelbe Fällung
Uranylnitrat	Trübung	keine Reaktion
Zinnchlorid	—	gelbe Fällung
Eisenchlorid	brauner, flockiger Niederschlag	olivgrüne Färbung, beim Erwärmen brauner Niederschlag
Ammonsulfid	flockige, braune Fällung	dunkelrote Färbung, dann Niederschlag
Strontiumhydroxyd	braune Fällung	braune Fällung
Kalziumhydroxyd	—	keine Fällung
Bromwasser	gelber, sich ballender Niederschlag	braungelber, sich ballender Niederschlag
Natriumnitrit und Salzsäure	—	gelbbraune, flockige Fällung
Formaldehyd und Salzsäure	keine Fällung	keine deutliche Fällung
Kochsalzgelatine	—	gelbe Fällung
Brucin	—	keine Fällung

Gerbstoff und Phlobaphen gehören wohl den Protocatechunoiden an.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde entbleit und eingeengt; es ist reich an Zucker; mit Phenylhydrazin erhält man das Glukosazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 205° aufweist. Ein quantitativer Versuch zeigte, daß bloß Glukose vorhanden ist.

Eine Lösung, die pro 100 cm^3 7.654 g Kupfer aus Fehling'scher Lösung abgemessen, drehte im 2-dm -Rohr 12.0° Ventzke nach rechts. Bezeichnet x die Menge Glukose, y die Menge Laevulose in 100 cm^3 obiger Lösung, so erhält man:

$$1.8564x + 1.7185y = 7.654$$

$$x:0.3268 - y:0.1838 = 12 \text{ und daraus } x = 4.31\text{ g, } y = 0.07\text{ g.}$$

5. Der Wasserauszug enthält braune, amorphe Substanzen, darunter kolloidale Kohlehydrate, die nicht weiter untersucht wurden, sowie Mineralstoffe. Die Wasserauszüge aus frischen Schalen enthalten auch flüchtige Fettsäuren, von denen Essigsäure durch die Essigester- und Kakodylreaktion nachgewiesen wurde. Frische, noch grüne Schalen zeigen deutlichen Essiggeruch.

6. Zum Schlusse seien noch einige quantitative Bestimmungen angeführt.

1. 7.1296 g Trockensubstanz lieferten 0.1193 g = 1.67% Ätherextrakt 1.8538 g = 26.00% in Alkohol und 0.2442 g = 3.43% in Wasser lösliche Stoffe, die letzteren enthielten noch 0.0598 g = 0.80% Mineralstoffe. Die obigen 1.8538 g Alkoholextrakt ergaben 0.134 g = 1.87% Phlobaphene und 0.0176 g = 0.25% Asche.

2. 2.1993 g Trockensubstanz lieferten nach Weender 0.831 g = 37.78% Rohfaser.

3. 2.5265 g Trockensubstanz gaben 0.2893 g = 12.41% Pentosane.

4. 1.0834 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 4.36 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0.003098 g N), daher N = 1.250%; 0.954 g verbrauchten 3.83 cm³ derselben Säure, daher N = 1.240%.

5. 9.5804 g Trockensubstanz hinterließen 0.3942 g = 4.11% Asche.

Die quantitative Zusammensetzung der Samen ist also etwa die folgende:

In Äther lösliche Stoffe	1.67%	Rohfaser	37.78%
In Alkohol lösliche Stoffe	26.00	Pentosane	12.41
Bloß in Wasser lösliche Stoffe ..	3.43	Rohprotein	7.81
Lösliche Mineralstoffe	1.05	Gesamtasche	4.11

Es ergibt sich ein Fehlbetrag von etwa 80%, der auf die Anwesenheit von Hemizellulosen nichtpentosanartiger Natur zurückzuführen ist.

Zur Chemie der höheren Pilze

XVII. Mitteilung

Über

Amanita muscaria L., *Inoloma alboviolaceum* Pers.,
Boletus Satanas Lenz. und *Hydnum versipelle*

Von

Lucie Bard und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1923)

Die vorliegende Arbeit enthält Ergänzungen zur Chemie des Fliegenpilzes sowie einzelne chemische Beobachtungen an einigen anderen Pilzarten, deren vollständigere Untersuchung durch die Ungunst der Verhältnisse verhindert wurde.

I. *Amanita muscaria* L.

Zunächst sollen Versuche beschrieben werden, die darauf abzielten, die chemische Natur der kolloiden Polysaccharide des Fliegenpilzes aufzuklären. Zellner¹ war es seinerzeit nicht gelungen, mit Hilfe der fraktionierten Alkohol- oder Bleiacetatfällung zu einigermaßen reinen Stoffen zu gelangen. Neuerdings angestellte Versuche haben es aber doch ermöglicht, diese Stoffe, beziehungsweise Stoffgemische wenigstens soweit zu reinigen, daß durch den hydrolytischen Abbau ein Einblick in ihre chemische Beschaffenheit gewonnen werden kann.

Es wurde folgendes Verfahren angewendet: der heiß bereitete wäßrige Auszug des Pilzes wird durch Kolieren und Zentrifugieren geklärt, da er kaum filtrierbar ist, und im Vakuum eingeengt, bis sich eine häutig-faserige Ausscheidung zeigt. Dann versetzt man unter kräftigem Umrühren mit dem gleichen Volumen 95prozentigen

¹ Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 115, p. 105 (1906).

Alkohols, wobei sich ein faseriges, gut filtrierbares Gerinnsel ausscheidet; man filtriert, wäscht mit 50prozentigem Alkohol nach und bringt die Fällung in siedendes Wasser, worin sie sich nicht löst, sondern nur aufquillt; nach dem Erkalten setzt man etwas verdünnte Salzsäure zu, um mitgefällte Mineralstoffe in leichter löslicher Form zu bringen, setzt neuerdings Alkohol zu und filtriert; dieses Verfahren wird noch einmal wiederholt. Nach dem Trocknen im Vakuum erscheint die Substanz als eine faserig-knorpelige, gelblich-graue, spröde Masse. Völlig getrocknet ist der Stoff auch in heißem Wasser nur sehr wenig löslich; er ist nicht hygroskopisch und bläht sich beim starken Erhitzen nicht auf. Die wäßrige Lösung wird durch Ätzbaryt, Kupferacetat+Kalilauge, Eisenchlorid+Ammoniak, ebenso durch basisches Bleiacetat gefällt. Bleizucker fällt den gereinigten Körper nicht, wohl aber wird der Stoff aus dem ursprünglichen Pilzsaft durch neutrales Bleiacetat teilweise abgeschieden, entweder weil der durch andere Stoffe erzeugte Niederschlag den kolloiden Körper mitreißt oder weil der letztere ursprünglich als salzartige Verbindung vorliegt. Ammoniakalische Kupferlösung fällt nicht, ebenso Fehling'sche Lösung, die auch beim Kochen nicht reduziert wird. Tanninlösung gibt keine Fällung, Jodlösung keine Farbenreaktion. Die möglichst konzentrierte Lösung gelatinisiert beim Schütteln mit Äther nicht. Der Körper ist identisch mit dem seinerzeit von Boudier¹ als Viskosin bezeichneten Stoff. Der Körper ist nicht leicht hydrolysierbar. Wie in früheren ähnlichen Fällen² wurde die Aufspaltung mit 2prozentiger Schwefelsäure bei mindestens 3 Atmosphären während 4 bis 5 Stunden durchgeführt. Man filtriert, fällt mit Bariumcarbonat, dampft das Filtrat im Vakuum ein, fällt mit Alkohol dextrinartige Stoffe aus und treibt den Alkohol im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen. Die Lösung liefert mit Phenylhydrazin und Essigsäure in der Kälte nur einen harzigen Niederschlag, kein krystallinisches Mannosephenylhydrazon. Da dies mit Rücksicht auf frühere Beobachtungen³ auffallend erschien, wurde die Darstellung und Hydrolyse des Viskosins mit Material anderer Herkunft und anderen Fundorten wiederholt, wobei sich jedoch das gleiche Resultat ergab. Nach dem Abfiltrieren des oben erwähnten Niederschlages gibt die Flüssigkeit beim Erwärmen im Wasserbad reichliche Mengen von Glukosephenylosazon, das nach einigen Krystallisationen aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde (Fp. 204°). Wird Viskosin mit Salpetersäure am Wasserbade abgeraucht, so erhält man keine Schleimsäure, sondern bloß Oxalsäure. Destilliert man die Substanz nach Tollens mit Salzsäure vom spezifischem Gewicht 1.06, so läßt sich im Destillat deutlich Methylfurol durch die gebräuchlichen Reaktionen nachweisen. Somit enthält das Viskosin als wesentliche Kom-

¹ »Die Pilze«, Übersetzt von Husemann (1867), p. 48.

² Zellner, Monatshefte. 38, p. 323 (1917) und 41, p. 451 (1920).

³ Zellner, Monatshefte. 38, p. 330 (1917).

aus Komponenten Glukose und Methylpentosen, hingegen keine Mannose und Galaktose.

Das Filtrat von der ersten Viskosinfällung wird vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt, mit Bleizucker gefällt und das Filtrat mit Bleiessig versetzt. Der letztere Niederschlag wird durch Dekantation abgewaschen, mit Schwefelsäure zersetzt, der Überschuß der letzteren mit Bariumcarbonat weggenommen; die neutrale Flüssigkeit wird im gelblichen Vakuum eingeeengt und der dünne Sirup in überschüssigen 95prozentigen Alkohol eingegossen, wobei sich eine klebrige, an den Gefäßwänden haftende Masse abscheidet; man gießt die Flüssigkeit in Lösung, löst die Ausscheidung in wenig heißem Wasser auf und wiederholt die Fällung mit Alkohol. Das so erhaltene Produkt stimmt in den meisten Eigenschaften mit dem sogenannten Mycetid Boudiers¹ überein, ist aber natürlich keine reine Substanz. Es ist hygroskopisch, schmilzt sich beim Erhitzen stark auf; die wäßrige Lösung wird durch Bleizucker und Ätzbaryt nicht gefällt; auch Eisenchlorid + Ammoniak fällt nicht, sondern gibt eine rote Lösung; Jod gibt keine Färbungsreaktion, Tannin erzeugt eine starke Fällung. Verdünnte Salzsäure hydrolysiert leicht, man erhält dabei Traubenzucker, andere Zuckerkomponenten konnten bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Ob, wie Zellner seinerzeit annahm, zwei solcher leicht löslicher Kohlehydrate vorhanden sind, ein durch Bleiessig allein und ein durch Bleiessig + Ammoniak fällbares, erscheint jetzt zweifelhaft; das durch das letztere Reagens gefällte Produkt ist von dem sogenannten Mycetid nicht sicher unterscheidbar und stellt möglicherweise nur einen Teil des Mycetids dar, der mit Fremdstoffen noch stärker verunreinigt ist als dieses. Sicher ist, daß zwei Kohlehydrate (oder Gruppen von solchen) vorhanden sind: ein in Wasser bloß quellendes, schleimiges (Viskosin) und ein sehr leicht lösliches Mycetid).

Auch die Membransubstanz des Pilzes wurde dem hydrolytischen Abbau unterworfen. Das mit indifferenten Lösungsmitteln erschöpfte Pilzpulver wird mehrmals mit 2prozentiger Lauge in der Kälte behandelt, um Eiweißkörper zu entfernen, dann sorgfältig gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Hydrolyse wurde wie oben mit 2prozentiger Schwefelsäure unter Druck durchgeführt, wobei etwa 65% der Membransubstanz in Lösung gehen (A), der Rückstand (B) wurde nochmals aufgeschlossen, lieferte aber nur mehr wenig lösliche Stoffe.

Die Lösung A wird, wie oben angegeben, verarbeitet. Schließlich wird der Sirup mit Alkohol gefällt, wobei dunkle, dextrinartige Massen ausfallen, die leicht mit verdünnter Salzsäure hydrolysierbar sind und dabei bloß Glukose, kein Glukosamin liefern. Mit Salzsäure nach Tollens behandelt, ergeben sie ein Destillat, in dem sich Furol und Methylfurol nachweisen lassen. Der in Alkohol lösliche Anteil, vom Lösungsmittel befreit, liefert mit Phenylhydrazin

¹ L. c., p. 49.

und Essigsäure in der Kälte kein Mannosephenylhydrazon, sondern bloß einen harzigen Niederschlag; nach Beseitigung desselben erhält man beim Erwärmen das Glukosazon, das einige Male umkrystallisiert werden muß, um rein erhalten zu werden.

Der Rückstand *B* gibt, mit Salzsäure nach Tollens destilliert, weder Furol noch Methyfurol; die Pentosane gehören also, wie zu erwarten war, dem leichter hydrolysierbaren Anteil der Membransubstanz an. Wird der Rückstand andauernd mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, so erhält man eine gelbe Lösung, die beim Einengen direkt fast reines Glukosaminchlorhydrat liefert. Der chitinartige Bestandteil der Gerüstsubstanz ist also sehr resistent gegen Säure sowie er gegen Lauge sehr beständig ist (Scholl'sches Verfahren¹). Was nach der Behandlung mit konzentrierter Salzsäure ungelöst bleibt, sind humose Zersetzungsprodukte, die nur zum geringen Teil in Lauge löslich sind.

Man kann die Membransubstanz auch mit rauchender Salzsäure aufschließen, indem man sie einige Tage mit diesem Reagens bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, dann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und einige Stunden am Wasserbad erwärmt, wobei fast alles in Lösung geht. Man filtriert über Glaswolle und dampft im Vakuum ein. Die schließlich erhaltenen Produkte sind dieselben wie beim Abbau mit Schwefelsäure.

Schließlich wurden, um einen Einblick in die quantitativen Verhältnisse zu gewinnen, folgende Bestimmungen ausgeführt.

15·5578 g Trockensubstanz, mit heißem Wasser erschöpft, Auszüge auf 1000 cm³ gebracht; in 200 cm³ das Viskosin nach den oben beschriebenen Verfahren bestimmt, Gewicht desselben nach Abzug der Asche 0·1692 g, somit 5·43% im Filtrat das Mycetid, wie oben geschildert, gefällt, Gewicht nach Abzug der Asche 0·2300 g, entsprechend 7·39%; in 100 cm³ nach Klärung mit Bleiessig und Beseitigung des Bleiüberschusses mit Soda die Glukose mittels Fehling'scher Lösung bestimmt, erhalten 0·0460 g CuO, somit Dextrose 1·76%; 300 cm³ des Wasser auszuges zur Bestimmung der Pentosane² verwendet, Gesamtphloroglucid 0·0523 g, hiervon 0·0122 g in Alkohol löslich, 0·0401 g Furolphloroglucid entsprechen 0·0404% Pentosan, 0·0122 g Methyfurolphloroglucid entsprechen 0·0289% Methylpentosan, daher 0·36% Pentosan und 0·62% Methylpentosan (wasserlöslich).

Bestimmung der gesamten Pentosane (einschließlich der in Wasser unlöslichen): 2·7645 g trockenes Pilzpulver, nach Tollens destilliert, ergaben 0·0496%

¹ Monatshefte. 1908, 1023.

² Die Summe des Viskosins und Mycetids beträgt somit 12·82; früher (Monatshefte 27, 1906) war für die Summe der amorphen Kohlehydrate etwa 19% gefunden worden; diese Differenz erklärt sich, abgesehen von der Verschiedenheit des Materials, dadurch, daß der damalige Wert seiner Natur nach nur ein Schätzwert sein konnte und sollte und bei der Berechnung auf die Anwesenheit von stark reduzierenden Pentosen und Abbauprodukten anderer Stoffe keine Rücksicht genommen worden war, weshalb er wesentlich zu hoch ausfiel. Hingegen ist die obige Zahl sicher zu klein, da die Fällung des sogenannten Mycetids durch Alkohol keine vollständige ist. Der wahre Wert dürfte daher zwischen den oben angegebenen liegen.

³ Siehe König, Untersuchg. landwirtsch. wichtiger Stoffe. 4. Aufl., 1911, p. 286 ff.

sonder chloroglucid, entsprechend 0·0492 g Pentosan (1·780/0), und 0·0165 g Methylfurol-
ben erhä chloroglucid, entsprechend 0·0324 g Methylpentosan (1·170/0).

nkrySTALL Zur Mannitbestimmung wurden 17·450 g Trockensubstanz mit 90 prozentigem
destillier Alkohol erschöpft, mit Bleiessig gereinigt und nach der Entbleiung mit Schwefel-
0, wie zu wasserstoff eingeeengt; Krystallisation abgesaugt, mit 90 prozentigem Alkohol ge-
Membran waschen, getrocknet, Gewicht 1·0479 g, entsprechend 6·020/0.

entrierte 17·4915 g Trockensubstanz ergeben nach dem Wender Verfahren 1·8715 g
eim Ein Rohfaser = 10·700/0. 1·4393 g der Rohfaser, nach Kjeldahl behandelt, verbrauchen
er chitin 2·01 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0·00275 g N), somit Stickstoffgehalt 2·280/0;
nt gegen dies entspricht auf ursprüngliche Substanz berechnet 3·500/0 Chitin.

es Ver 9·299 g Trockensubstanz mit Äther, Alkohol und Wasser erschöpft, dann
Salzsäure wiederholt mit 2 prozentiger Lauge in der Kälte behandelt, gewaschen, mit 0·5 pro-
nur zum zentiger Salzsäure in der Kälte kurze Zeit digeriert, wieder gewaschen und ge-
rocknet; Rückstand 3·0076 g, d. i. 32·330/0 (unlösliche Membranstoffe).

Somit stellt sich die quantitative Verteilung der Kohlehydrate und verwandter
stoffe im Fliegenpilz folgendermaßen dar:

In heißem Wasser lösliche Kohlehydrate 20·610/0	Krystalloide	Glukose 1·760/0	
		Mannit 6·020/0	
	Kolloide ...	Mycetid 7·400/0	darin: Pentosane 0·860/0 Methylpentosane 0·620/0
		Viskosin 5·430/0	
In heißem Wasser un- lösliche Kohlehydrate 32·330/0	schwer hydrolysierbare (Rohfaser)	Chitin 3·500/0	
		zelluloseartige 7·200/0	
	leichter hydrolysierbare	Pentosane 0·920/0	
		Methylpentosane 0·550/0	
		sonstige unlösliche Membranstoffe 20·160/0	

II. *Inoloma alboviolaceum* Pers.

Über die chemische Beschaffenheit dieses Pilzes liegt nur
eine Angabe von Bachmann¹ bezüglich des violetten Farbstoffes
vor. Wir haben bloß den Petroläther- und Alkoholauszug unter-
sucht. Der erstere bildet eine dunkle, salbenartige Masse, welche
die Säurezahl 123 und die Verseifungszahl 128 zeigt. Aus diesen
Zahlen geht hervor, daß das Fett wie bei vielen anderen Pilzen²
größtenteils hydrolytisch gespalten und reich an nicht verseifbaren
Stoffen ist. Unter den Fettsäuren wurden hauptsächlich Ölsäure
und Palmitinsäure gefunden.

Identifizierung der Palmitinsäure: Fp. 61°, Neutralisationswert: 0·544 g ver-
brauchen 4·0 cm³ KOH (1 cm³ = 0·0307 g), daher gefunden 225·7 (berechnet 218·7).

Die unverseifbaren Stoffe werden durch Krystallisation aus
wasserhaltigem Alkohol gereinigt. Sie bestehen aus einem Gemisch

¹ Programm des Gymnasiums in Plauen, 1886, p. 18.

² Monatshefte 1906.

von ergosterinartigen Stoffen (mikroskopische sechseckige Blättchen Liebermann'sche Reaktion) und einem cerebrinartigen Körper (mikroskopische Sphärokrystalle). Die Unterlage von der Verseifung des Rohfettes gibt eine starke Phosphorsäurereaktion, was auf die Anwesenheit von Lezitinen hinweist.

Im Alkoholauszug, der in bekannter Weise mit Bleiessig gereinigt und stark eingeeengt worden war, konnte nach dem Impfen Mykose in kleiner Menge nachgewiesen werden. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol rein erhalten.

Identifizierung: wasserhelle, harte Kryställchen, die bei etwa 100° schmelzen bei etwa 120° entweicht das Krystallwasser, die wasserfreie Substanz schmilzt gegen 210°. 0.0795 g Substanz, bei 120° getrocknet, verloren 0.0076 g, entsprechend 9.56% Krystallwasser (ber. 9.52%). 0.3092 g Substanz, in 20 cm³ Wasser gelöst drehen im 2 dm-Rohr um + 5.90°, somit $[\alpha] = 190.8$ (gegen 199 der Literatur).

Außerdem fanden sich im Alkoholauszug Glukose (Rechtsdrehung, Osazon, Reduktion der Fehling'schen Lösung) und eine durch Kaliumquecksilberjodid fällbare Base (wahrscheinlich Cholin).

III. *Boletus Satanas* Lenz.

Dieser Pilz war Gegenstand einer chemischen Untersuchung von Bourquelot,¹ der seinen Mannit- und Mykosegehalt feststellte. Über den systematisch sehr nahestehenden *B. luridus* hat Böhm² gearbeitet. Der Pilz ist verhältnismäßig fettreich (Rohfett 3.5% der Trockensubstanz). Der Petrolätherauszug bildet eine dunkle, salbenartige Masse, deren Säurezahl 118, deren Verseifungszahl 202 und deren Gehalt an unverseifbaren Stoffen 7.4% beträgt. Das Rohfett wurde in bekannter Weise verarbeitet: nämlich verseift, die Seifenlösung nach Beseitigung der unverseifbaren Stoffe durch Ätherausschüttelung mit Säure zerlegt und die gewaschenen Fettsäuren über die Bleisalze in gesättigte und ungesättigte getrennt. Die ersteren bestehen hauptsächlich aus Palmitinsäure, die nach oftmaligen Krystallisationen annähernd rein erhalten wurde.

Identifizierung: fettige Blättchen aus Alkohol, Fp. 60°; 0.1979 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 3.4 cm³ Kalilauge (1 cm³ = 0.01290 g KOH), daher Neutralisationswert 221.6 (berechnet 218.7).

Die ungesättigten Fettsäuren bilden ein dunkles Öl mit der Jodzahl 103.6. Sie wurden nach Bauer-Hazura mit Kaliumpermanganat oxydiert. Der in Äther leichter lösliche Anteil der Oxyfettsäuren lieferte nach mehrfachen Krystallisationen aus Alkohol ein Produkt, das mit einer der bekannten Dioxystearinsäuren identisch ist.

¹ Bull. de la société mycologique de France. IX, p. 11 (1893).

² Archiv f. experiment. Pathologie und Pharmakologie. XIX, p. 60 (1885).

Identifizierung: Krystallblättchen mit dem Fp. 135° ; 0.2836 g Substanz verbrauchen zur Neutralisation 4.0 cm^3 Kalilauge ($1\text{ cm}^3 = 0.01290\text{ g KOH}$), daher Neutralisationswert 177.2 (berechnet 181.9).

Der in Äther schwer lösliche Anteil wurde aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert, dann wiederholt mit Äther ausgekocht und nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Schließlich wurde ein krystallinisches Pulver mit dem Fp. 173° erhalten, höchstwahrscheinlich Sativinsäure. Für eine genauere Untersuchung reichte die Substanzmenge nicht aus. Hexaoxystearinsäuren wurden nicht gefunden. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß das Rohfett hauptsächlich Palmitin- und Ölsäure nebst etwas Linolsäure enthält; außerdem ist Lezithin vorhanden (Phosphorsäure in der Unterlage).

Der Ätherauszug besteht größtenteils aus krystallinen Stoffen, die zunächst durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol von färbenden Bestandteilen befreit wurden. Die Substanz erweist sich durch die lange Schmelzlinie (130 bis 150°) wie auch durch das Aussehen unter dem Mikroskop als ein Gemisch, das neben relativ großen Sterinkrystallen die kleinen charakteristischen Sphärokrystalle eines Zerebrins erkennen läßt. Die Trennung dieser Stoffe ist mühsam. Erst wurde aus 90prozentigem Alkohol, dann aus Äther fraktioniert krystallisiert, wobei schließlich zwei Hauptfraktionen erhalten wurden. Diejenige mit dem höheren Schmelzpunkt wurde dadurch gereinigt, daß man in siedendem 90prozentigen Alkohol löste, auf 50° abkühlte und die entstandene Fällung im Warmwassertrichter bei derselben Temperatur absaugte. Auf diese Weise wie auch durch Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol gelang es schließlich, ein in wohlausgebildeten Krystallen erscheinendes und einen konstanten Schmelzpunkt aufweisendes Präparat zu erhalten, das aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem von Tanret¹ im Mutterkorn entdeckten und von Rosenthal² im Fliegenpilz nachgewiesenen Ergosterin identisch ist.

Nachweis: sechseckige Blättchen aus Alkohol, Fp. 164° , im mit Kohlendioxyd gefüllten und zugeschmolzenen Kapillarrohr bestimmt; der Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Fliegenpilz isolierten, ebenfalls bei 164° schmelzenden Körper ist 162° .

Die zweite der oben erwähnten Fraktionen, die einen niedrigen Schmelzpunkt zeigte, wurde zunächst mehrfach mit kaltem Äther behandelt, um die Reste des Ergosterins herauszulösen und dann so lange aus Alkohol-Benzolgemisch umkrystallisiert, bis der mikroskopische Befund und die Konstanz des Schmelzpunktes die Einheitlichkeit des Stoffes bestätigten. Er ist zweifellos identisch mit dem von Zellner und Rosenthal in mehreren Pilzen gefundenen zerebrinartigen Körper.

¹ Chem. Zentralbl. 1908, II, 716 und 1933.

² Monatshefte. 1922.

Nachweis: weißes, körniges Pulver, unter dem Mikroskop Sphärokrystalle zeigend, Fp. 135°; Mischschmelzpunkt mit dem analogen Präparat aus dem Fliegenpilz 135°.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten Zellners und Rosenthals sind diese Beobachtungen nicht unwesentlich, weil sie dartun, daß sowohl das Ergosterin als auch ein chemisch definierter, zerebrinartiger Stoff bei den Pilzen weitere Verbreitung zeigen.

Im Alkoholauszug findet sich ein phlobaphenartiger Körper, der sich beim Verdünnen des Extraktes mit Wasser als ein bräunliches Pulver abscheidet und durch Wiederauflösen in Alkohol und Ausfällen mit stark verdünnter Salzsäure gereinigt werden kann. Er zeigt die gewöhnlichen Eigenschaften der Phlobaphene (Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in wäbrigem Alkohol und Aceton wie auch in Alkalien, Dunkelfärbung der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid und Fällbarkeit durch Kupfer- und Bleiacetat).

Nach Entfernung dieser Substanz und Reinigung der Flüssigkeit mit Bleiessig krystallisiert beim Einengen Mannit in reichlicher Menge aus. Er läßt sich durch Umkrystallisieren aus siedendem wäbrigem Alkohol leicht rein erhalten. Im Filtrat von der Mannitausscheidung erzeugte Jodquecksilberjodkalium einen erheblichen Niederschlag. Möglicherweise kommt hier neben Cholin auch Muscarin vor. Doch reichte die vorhandene Substanzmenge für die schwierige Trennung dieser beiden Stoffe nicht aus.

Endlich findet sich im ursprünglichen Alkoholauszug auch noch Chlorkalium, das präformiert im Pilz vorhanden ist. Man erhält es jedoch vollständiger, wenn man einen Wasserauszug des Pilzes konzentriert, mit Alkohol fällt und das alkoholische Filtrat einige Zeit stehen läßt.

IV. *Hydnum versipelle*.

Diese Art ist bisher nicht untersucht worden. Der Petrolätherauszug wurde wegen seiner geringen Menge außer Betracht gelassen, hingegen war der Ätherauszug ziemlich reichlich; er besteht der Hauptsache nach aus einem braunen Harz, das durch seinen eigentümlichen, angenehmen Geruch an das seinerzeit von Zellner¹ aus dem *Hydnum ferrugineum* isolierte Harz erinnerte. Im Gegensatz zu letzterem ließ sich aber weder Benzoesäure noch sonst eine krystallisierende Säure daraus gewinnen. Der charakteristische Geruch scheint von einem flüchtigen, indifferenten Körper (Aldehyd?) herrühren. Das Harz ist in Äther, Benzol und Toluol vollständig, in Alkohol und Aceton größtenteils, in Petroläther teilweise löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivbraun gefärbt, durch alkoholisches Kupferacetat gefällt. Auch starkes alkoholisches Kali fällt, der Niederschlag löst sich

¹ Monatshefte. 36 (1915).

beim Verdünnen mit Alkohol, auf Wasserzusatz wird die Lösung grün. Das Harz ist durch alkoholisches Kali leicht verseifbar, auch wäßrige Lauge bringt es größtenteils in Lösung. Die ausgefällten Harzsäuren sind amorph, in viel heißem Wasser löslich und scheiden sich beim Erkalten ölig ab. Im unverseifbaren Anteil des Ätherauszuges ist eine ergosterinartiger Körper vorhanden.

Im Alkoholauszug ließen sich große Mengen von Mannit, daneben Glukose und Cholin nachweisen.

Identifizierung: Mannit: Nadeln aus wäßrigem Alkohol, Fp. 166° , optisch inaktiv.

Glukose: Osazon vom Fp. 205° .

Cholin: Kaliumquecksilberjodidfällung aus Alkohol umgelöst, gelbe, körnige Krystalle; in 0.3246 g des Doppelsalzes wurde das Quecksilber als Sulfid bestimmt, erhalten 0.1304 g HgS entsprechend 34.62% Hg (berechnet 35.2%). Im Filtrat von der HgS-Fällung wurde der Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom, das Jod durch Silberoxyd entfernt und die Base in das Goldchloriddoppelsalz überführt. Dieses krystallisiert schön und hat den Fp. 246° .

Der Wasserauszug enthält Kohlehydrate, die wie in ähnlichen Fällen durch Alkohol abgeschieden wurden. Sie bilden eine dunkle, klebrige Masse, die durch Umfällen gereinigt und mit 4prozentiger Schwefelsäure unter Druck (3 Atmosphären) abgebaut wurde. Die Aufarbeitung des Hydrolysenproduktes geschah so wie bereits öfters erwähnt; mit Phenylhydrazin und Essigsäure in der Kälte entstand kein Mannosephenylhydrazon, wohl aber beim Erwärmen das Glukosazon; Salpetersäure liefert keine Schleimsäure, die Destillation nach Tollens mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.06 reichliche Mengen von Furol neben wenig Methylfurol. Demzufolge sind die ursprünglichen Kohlehydrate als Glukopentosane anzusehen.

erha
Ein
Was
gem
Lös

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

V. Über *Alchemilla alpina* L.

Von

Hans Vogl

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1923)

Die Gattung *Alchemilla* (Ordnung der Rosaceen) ist bisher chemisch völlig unbekannt, obwohl einige ihrer Arten seit alter Zeit in der Volksmedizin eine Rolle spielen.

So erwähnt Lonicer (Kreuterbuch von Adamo Lonicerio, der Artzney Doctorn, Frankfurt a. M. 1573) die *Alchemilla vulgaris* als wertvolles Wundkraut und Verzascha (Theatrum botanicum, d. i. Neu vollkommenes Kräutтерbuch von Bernhard Verzascha, verbessert durch Theodorum Zuingerum, Basel 1696) gibt an, daß die Pflanze nicht bloß Wunden, sondern auch »alle Versehrung und Schäden in dem Mund und Halss« heile und daß die nahverwandte *Alchemilla alpina* dieselben Wirkungen im gleichen oder noch höheren Grade aufweise. Später wird der Verwendungsbereich der Pflanze noch sehr erweitert. Trotzdem hat die moderne Pharmazie die Pflanze von der Liste der offizinellen Kräuter gestrichen, während sie sich als Volksheilmittel bis zum heutigen Tage des größten Ansehens erfreut. So schreibt ihr Künzli, der Schweizer Kneipp, in seinem Kräuterbüchlein »Chrut und Uchrut« geradezu märchenhafte Wirkungen bei den verschiedenartigsten Krankheiten zu. Schulz äußert sich in seinen »Vorlesungen über Wirkung und Anwendung der deutschen Arzneipflanzen für Ärzte und Studierende, Leipzig 1919« nicht bestimmt über den medizinischen Wert der Pflanze.

Die ungeklärten Ansichten über die physiologische Wirksamkeit und das Fehlen jeglicher chemischen Angaben boten die Veranlassung zu der nachfolgenden Untersuchung.

Es gelangten 2 kg der herba *Alchemillae alpinae* (Stengel und Blätter) in lufttrockenem Zustande zur Verarbeitung. Das Material stammte aus der Umgebung von Engelberg (Schweiz).

I. Der durch erschöpfende Behandlung mit Petroläther erhaltene Extrakt bildet einen tiefgrünen, ziemlich festen Kuchen. Ein Teil desselben wurde zur Prüfung auf Alkaloide mit angesäuertem Wasser in der Wärme behandelt, das wässrige Filtrat alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt; es wurde nichts an das Lösungsmittel abgegeben. Der Petrolätherrückstand ist in der Kälte

glatt löslich in Petroläther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in kaltem Äther und Aceton, unvollständig in Äthylalkohol und sehr wenig in Holzgeist. Zur Bestimmung der Kennzahlen mußte der Extrakt mehrere Tage im Kochsalzbade unter Durchleiten von Kohlendioxyd erhitzt werden, da er Reste des Lösungsmittels hartnäckig festhielt.

- a) 4.6029 g verbrauchen zur Neutralisation 3.0 cm^3 KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0.03122 \text{ g KOH}$) daher Säurezahl 20 (Tüpfelanalyse mit Phenolphthalein);
- b) 1.2580 g verbrauchen zur Verseifung 6.98 cm^3 KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0.01878 \text{ g KOH}$), daher Verseifungszahl 104.2, 1.1020 g verbrauchen zur Verseifung 6.20 cm^3 derselben Lauge, Verseifungszahl 105.6 (Tüpfelanalyse mit Phenolphthalein);
- c) 0.3022 g addieren das Chlorjod von 5.76 cm^3 Wijs'scher Lösung ($1 \text{ cm}^3 = 0.02675 \text{ g J}$), daher Jodzahl 51;
- d) 4.6029 g liefern 2.439 g Unverseifbares = 53.0 %, 2.3600 g liefern 1.281 g Unverseifbares = 54.3 %. Die Bestimmung erfolgte nach Allen und Thomson¹ durch Extraktion der getrockneten Natronseifen mit Chloroform (Äther löst zu wenig) und sorgfältige Beseitigung des Chloroforms aus dem Extrakt (siehe oben).

Die Verarbeitung des Rohextraktes wurde auf Grund mehrerer Vorversuche folgendermaßen durchgeführt: man löst in siedendem Aceton (Tierkohlezusatz hat keine merkliche Wirkung) und filtriert im Heißwassertrichter; beim Erkalten scheidet sich ein dicker, gallertiger Brei aus, der sich absaugen läßt; das Filtrat wird weiter eingeeengt und liefert eine zweite und dritte Ausscheidung; die festen Produkte werden neuerlich aus siedendem Aceton umgefällt; durch fortgesetzte Wiederholung der Prozeduren läßt sich der Extrakt so aufarbeiten, daß als eine Endfraktion ein wenig gefärbter krystallinischer Stoff, als andere Endfraktion ein dickes, schwarzgrünes Öl erhalten wird. Zu demselben Resultate gelangt man schließlich auch durch Alkoholbehandlung, doch ist die Anwendung des letzteren Lösungsmittels weniger empfehlenswert, da der krystallinische Körper im siedenden Alkohol schmilzt, was die Reinigung erschwert. Der schließlich erhaltene feste Stoff bildet ein Pulver von weißer Farbe mit einem ganz schwachen Stich ins Gelbgrüne und erscheint unter dem Mikroskop in Gestalt farbloser Krystallplättchen. Der Fp. liegt nicht ganz scharf bei 64—65°. In diesem Zustand zeigt der Stoff folgende Kennzahlen:

- a) 1.0692 g verbrauchen 0.93 cm^3 KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0.00403 \text{ g KOH}$) daher Säurezahl 3.5;
- b) 1.0692 g verbrauchen nach Bestimmung der Säurezahl noch 1.66 cm^3 KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0.01940 \text{ g KOH}$), daher Verseifungszahl $3.5 + 30.1 = 33.6$, 2.1137 g verbrauchen 2.32 cm^3 KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0.02931 \text{ g KOH}$), somit Verseifungszahl 32.2;
- c) Jodzahl 0;
- d) 1.0692 g ergeben 1.0018 g Unverseifbares = 93.70 %, 2.1137 g liefern 1.9623 g Unverseifbares = 92.84 %.

¹ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, 5. Auflage 1908, S. 217.

Aus diesen Werten geht hervor, daß der Stoff weder ein Glyzerid, noch ein Wachsester, noch eine Fettsäure sein kann, sondern daß ein Wachsalkohol oder ein Kohlenwasserstoff vorliegen muß; zugleich zeigt sich aber, daß der Körper noch nicht rein ist. Es mußte solange umkrystallisiert werden, bis keine Verseifungszahl mehr nachzuweisen war und das Unverseifbare 100 % betrug. Dies wurde durch weiteres fünfmaliges Umkrystallisieren aus Aceton und Alkohol-Benzolgemisch erreicht. Die beste Krystallbildung gelingt aus einem Benzol-Alkoholgemisch, wenn man den Kolben mit der Lösung samt dem Wasserbade ganz langsam erkalten läßt, so daß der Abkühlungsprozeß mehrere Stunden dauert. Nun erscheint der Stoff vollkommen weiß, zeigt unter dem Mikroskop große, scharfkantige sechsseitige Tafeln und schmilzt scharf bei 70°.

Anfangs wurde der Körper für einen Wachsalkohol gehalten; Analyse und Eigenschaften des reinen Produktes zeigten aber, daß es sich um einen Kohlenwasserstoff handelt. Solche Körper scheinen zwar im Pflanzenreich nicht gerade selten zu sein, sind aber erst in wenigen Fällen rein dargestellt worden¹.

Der Stoff ist leicht löslich in kaltem Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Schwefelkohlenstoff und besonders in Chloroform; in der Kälte schwerer, in der Wärme leicht löslich in Aceton, Pyridin und Äther; auch in der Hitze schwer löslich in Alkohol. Der Körper ist nicht acetylierbar; längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert den Körper mit unverändertem Schmelzpunkt 70° und auch ein Mischschmelzpunkt ergab das gleiche Resultat. Jod und Brom werden nicht addiert, Permanganat wirkt nicht ein, es ist also keine Doppelbindung vorhanden. Für die Analyse wurde der Körper noch zweimal aus Aceton umkrystallisiert und getrocknet. Die ersten Analysenergebnisse waren nicht befriedigend, da das Lösungsmittel hartnäckig zurückgehalten wird. Erst durch längere Behandlung im Chlorcalciumbade bei 115° und unter einem Druck von 20 mm Hg wird die Substanz analysenrein erhalten.

0.1591 g Substanz ergaben 0.4969 g CO₂ und 0.2124 g H₂O; daher C = 85.17 %, H = 14.94 %.

0.1450 g lieferten 0.4533 g CO₂ und 0.1909 g H₂O; daher C = 85.25 %, H = 14.73 %.

Gefunden im Mittel 85.21 % C und 14.83 % H; dies entspricht der Formel C₂₈H₅₈ (berechnet C = 85.28 % und H = 14.79 %).

Der vorliegende Körper ist also ein Paraffin von der Formel C₂₈H₅₈; ein isomerer Stoff ist von Klobb, Garnier und Ehrwein² in *Tilia europaea* und *Antennaria dioica* gefunden worden.

Erwähnt sei noch, daß der Körper optisch inaktiv ist.

¹ Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie I, p. 130 (1908), Czapek, Biochemie der Pflanzen III, p. 601 (1921).

² Bull. soc. chim. (4), 7, 940 (1910).

Die zweite Komponente des Petrolätherauszugs, das Rohöl, wurde mit wenig kaltem Aceton in Lösung gebracht, wobei noch kleine Mengen des Paraffins ungelöst zurückbleiben. Behandlung mit Tierkohle hellt die schwarzgrüne Lösung nur wenig auf. Zunächst wurden einige Kennzahlen ermittelt:

- a) 1.7768 g Öl verbrauchten zur Neutralisation 13.55 cm^3 KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0.00403 \text{ g KOH}$), daher Säurezahl 30.8;
- b) 1.1114 g benötigten zur Verseifung 5.62 cm^3 KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0.02785 \text{ g KOH}$), Verseifungszahl 140.8, 2.6445 g verbrauchten 20.16 cm^3 KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0.01857 \text{ g KOH}$), Verseifungszahl 141.6.
Esterzahl im Mittel 110.4;
- c) 0.2455 g verbrauchen 6.90 cm^3 Wijs'sche Lösung ($1 \text{ cm}^3 = 0.02675 \text{ g Jod}$), Jodzahl 75.2;
- d) 1.7768 g Öl gaben 0.5846 g Unverseifbares = 32.90 %, 2.6445 g Öl gaben 0.8246 g Unverseifbares = 31.17 %.

Das Öl ist also noch immer reich an unverseifbaren Bestandteilen; doch handelt es sich um andere Körper wie den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff. Das Öl wird in bekannter Weise verseift und die Seifenlösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand zeigt einen eigentümlichen Geruch, und bildet eine hellgelbe, wachsartige Masse, die unter dem Mikroskop in feinen, nadelartigen, radial angeordneten Krystallen erscheint. Die Liebermann'sche Cholestolreaktion ist undeutlich. Die Substanz ist in Äther schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol erst in der Wärme und scheidet sich beim Erkalten in Flocken aus. Die vorhandene geringe Menge gestattete keine nähere Untersuchung. Die wässrige Seifenlösung wird mit Schwefelsäure zerlegt, wobei ein starker Geruch nach niedrigen Fettsäuren auftritt; die höher molekularen Fettsäuren scheiden sich ölig ab. Zur Reinigung werden sie in Äther gelöst, mit Wasser gewaschen und nach Beseitigung des Äthers im Kohlendioxydstrom getrocknet. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

- a) 2.4667 g Fettsäuren verbrauchen 17.13 cm^3 KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0.02854 \text{ g KOH}$), Neutralisationswert 198.2, 1.3610 g verbrauchen 9.40 cm^3 derselben Kalilauge, daher der Neutralisationswert 197.1;
- b) 0.3192 g benötigen 16.90 cm^3 Wijs'sche Lösung ($1 \text{ cm}^3 = 0.02675 \text{ g Jod}$), daher die Jodzahl 141.6.

Aus den Kennzahlen geht hervor, daß es sich um ein Gemisch von Öl- und Linolsäure zu ungefähr gleichen Teilen handelt.

Glyzerin konnte in der sauren Unterlage nach den gebräuchlichen Verfahren nicht aufgefunden werden; hingegen gelang der Nachweis kleiner Mengen von Phosphorsäure (Lezithin).

II. Die Extraktion mit Äther ergibt einen tiefgrünen, bröckeligen Rückstand. Mit Petroläther oder besser Benzol entfernt man salbenartige Begleitkörper, mit Wasser geringe Mengen von Gerbstoffen. Alkaloide konnten auch hier nicht nachgewiesen werden, ebenso wenig Gallussäure, deren Anwesenheit aus später zu erörternden

Gründen anzunehmen war. Nun löst man in heißem Alkohol und kocht wiederholt unter Zusatz von Tierkohle. Diese Operation ist mühsam — es mußten wenigstens ein Dutzend Auskochungen vorgenommen werden — liefert aber schließlich eine hellgelbe Lösung, aus der sich beim Einengen ein nahezu weißer Körper abscheidet. Derselbe ist nicht krystallisiert, stickstofffrei, gibt die Liebermann'sche Cholestolreaktion in ausgezeichneter Weise und mit konzentrierter Schwefelsäure allein eine purpurrote Färbung. Er ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, nicht so gut in Äther, nahezu unlöslich in Aceton und anderen Fettlösungsmitteln; gegen kalte, wässrige Lauge ist er indifferent. Die weitere Reinigung geschah durch längere Behandlung mit starker wässriger Kalilauge auf dem Wasserbade, wobei etwas Substanz in Lösung geht, Auflösen in Alkohol und Fällen mit verdünnter Salzsäure und schließlich Ausfällen aus Eisessiglösung mit Wasser. Diese Prozeduren wurden wiederholt, bis ein rein weißes Produkt vorlag. Trotz Anwendung verschiedener Lösungsmittel und ihrer Mischungen gelang es nicht, den Körper krystallisiert zu erhalten; er bildet ein weißes Pulver, das unter dem Mikroskop in Gestalt kleiner rundlicher Körner und größerer Aggregate mit bisweilen scharfen Kanten erscheint. Im Kapillarrohr erhitzt, färbt sich der Stoff bei 240° dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 253° . Rasches Erhitzen ist empfehlenswert. Da der getrocknete Harzkörper hygroskopisch ist, muß die Wägung des Schiffchens für die Elementaranalyse im Wägegias vorgenommen werden.

0.1370 g Substanz ergaben 0.383 g CO_2 und 0.141 g H_2O , daher $\text{C} = 76.27\%$ und $\text{H} = 11.52\%$.

0.1930 g lieferten 0.5412 g CO_2 und 0.1950 g H_2O , daher $\text{C} = 76.48\%$ und $\text{H} = 11.32\%$.

Gefunden im Mittel $\text{C} = 76.38\%$ und $\text{H} = 11.42\%$.

Der Stoff ist optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend.

Eine Eisessiglösung, die pro Kubikzentimeter 0.01421 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm Rohr um 3.40° Ventzke nach rechts; daher $[\alpha] = +41.49$.

Die Substanz addiert kein Jod. Ihre Abkömmlinge sind nicht krystallisiert. Durch kurze Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde ein pulvriges Acetylprodukt vom Fp. 164° erhalten; mehrstündiges Erhitzen lieferte ein solches vom Fp. 138° . Ferner wurde das Harz in Eisessiglösung mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, das erhaltene Nitroprodukt hat den Fp. 206° , ist gelb gefärbt, aber trotz seines schönen Aussehens amorph. Im Gegensatz zur Muttersubstanz zeigen die Derivate sehr gute Löslichkeit in Äther. Wegen ihrer amorphen Beschaffenheit wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet. Hingegen wurde festzustellen versucht, ob der native Harzstoff durch die Behandlung mit Lauge eine Veränderung erlitten hatte. Zu diesem Zwecke wurde ein frischer Ätherauszug in gleicher Weise, wie oben beschrieben, gereinigt, nur entfiel die Behandlung

mit Kalilauge. Es gelang auch so ein völlig weißes Produkt zu erhalten, das äußerlich dem vorher beschriebenen sehr ähnlich war. Auch die Elementaranalyse ergab keinen wesentlichen Unterschied.

0·1322 g Substanz gaben 0·3685 g CO₂ und 0·1317 g H₂O, daher C = 76·02 % und H = 11·15 %.

0·1570 g lieferten 0·4382 g CO₂ und 0·1575 g H₂O, daher C = 76·12 % und H = 11·23 %.

Gefunden im Mittel C = 76·07 %, H = 11·19 %; diese Zahlen entsprechen der einfachsten Formel C₈H₁₄O (C = 76·19 %, H = 11·11 %).

Molekulargewichtsbestimmung: 0·1626 g Substanz in 17·8882 g Eisessig gelöst, erniedrigen den Erstarrungspunkt um 0·100°, daher das Molekulargewicht 355. Die obige Formel ist also zu verdreifachen; Molekulargewicht, berechnet für C₂₄H₄₂O₃, 378.

Indes zeigt der native Körper gegenüber dem mit Kalilauge behandelten doch einige Unterschiede: im Kapillarrohr rasch erhitzt, bräunt er sich bei 245° und schmilzt unter Zersetzung erst bei 268°; ferner ist er in Äther leichter löslich. Es ist möglich, daß der native Stoff ein Harzester ist und daß durch die Laugenbehandlung eine Verseifung stattgefunden hat, so daß der zuerst beschriebene Stoff ein Spaltprodukt des ursprünglichen Körpers oder ein Gemisch des letzteren mit seinen Komponenten darstellt. Gegen diese Annahme spricht die Ähnlichkeit der Analysenzahlen und der Schmelzpunkte, namentlich aber der Umstand, daß ein zweites Spaltprodukt nicht aufgefunden werden konnte. Immerhin muß die Frage, ob es sich um identische oder verschiedene Stoffe handelt, vorläufig offen bleiben. Bei dieser Gelegenheit möge erwähnt werden, daß Harzkörper ähnlicher Zusammensetzung und Beschaffenheit, die an der Grenze der krystallinen und kolloiden Stoffe stehen, nach den Erfahrungen im hiesigen Laboratorium im Pflanzenreich weit verbreitet sind.

III. Der Alkoholauszug liefert nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen sirupösen Rückstand. Wird dieser mit Wasser verdünnt, so bleibt ein Phlobaphen als feiner, schwer filtrierbarer Körper ungelöst, der auch in absolutem Alkohol und Äther nahezu unlöslich ist. Er wird mit wässrigem 50 prozentigen Aceton in Lösung gebracht und durch Eingießen der heißen Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure in Flockenform abgeschieden. Schließlich wird er aus einer alkalischen Lösung mit Säure ausgefällt. Das Verhalten einer verdünnten Lösung des Phlobaphens in Aceton ist aus der untenstehenden Tabelle zu entnehmen.

Im Filtrat von der Phlobaphenabscheidung sind Gerbstoffe in reicher Menge vorhanden. Dieser Gerbstoffreichtum ist der Pflanze mit einigen nahestehenden Gattungen: *Comarum*, *Geum*, *Tormentilla*, *Dryas*, *Poterium* u. a. gemeinsam und dürfte der Grund ihrer medizinischen Verwendung sein. Eine Vorbehandlung mit Eisenchlorid zeigt, daß es sich um eisengrünende Gerbstoffe handelt, die Stiasny'sche Kondensation mit konzentrierter Salzsäure und 40 prozentigem Formaldehyd gibt in der Hitze eine Fällung, die

auch beim Erkalten bestehen bleibt (Reaktion auf Protokatechugerbstoffe). Im Filtrat wird nach dem Abstumpfen der Mineralsäure mit Natriumacetat durch eine einprozentige Eisenalaunlösung keine Fällung erzeugt. Die Aufarbeitung der Gerbstofflösung nach der Rochleder'schen Bleimethode ergibt zwei Gruppen von Gerbstoffen. Die Fällung mit Bleizucker ist gelblich-fleischfarben und in kochendem Weingeist völlig unlöslich. Nach der Beseitigung des Bleies mit Schwefelwasserstoff und der Konzentration im Vakuum resultiert ein amorphes Produkt, das äußerlich dem Tannin gleicht und nicht hygroskopisch ist. Seine Reaktionen sind in der Tabelle angeführt. Im Filtrat von der Bleizuckerfällung werden die Gerbstoffe weniger saurer Natur durch Bleiessig niedergeschlagen. Sie bilden, in bekannter Weise gereinigt, eine braune sirupöse, sehr hygroskopische Masse, die im Gewicht nur etwa ein Zehntel der durch Bleizucker fällbaren Tannoide beträgt. Ihre Reaktionen enthält die Tabelle.

Reagens	Phlobaphen	pulvriger Gerbstoff	sirupöser Gerbstoff
Bleizucker	braungrüne Fällung	gelblich-fleischfarbiger Niederschl.	keine Fällung
Bleiessig	braungrüne Fällung	gelblich-fleischfarbiger Niederschl., in heißem Alkohol unlöslich	hellgelber Niederschlag, in heißem Alkohol unlöslich
Kupferacetat	blaugrüne Fällung	brauner Niederschlag	in der Kälte kein Niederschlag, beim Kochen braune Fällung
Bariumacetat	blaugrüne Fällung	Trübung	Trübung
Ätzbaryt	braungrüne Fällung	gelbbrauner Niederschlag	in der Kälte und Hitze bräunliche Trübung
Uranyl nitrat	bräunliche Fällung	rote Färbung	schwachrote Färbung
Eisenchlorid	in der Kälte Dunkel-färbung, beim Kochen braungrüner Niederschlag	reichlicher grüner Niederschlag	olivgrüne, beim Kochen in Braun übergehende Färbung, kein Niederschlag
Kaliumbichromat	keine Fällung	schon in der Kälte ein braunroter Niederschlag	keine Fällung
Zinnchlorid	keine Fällung	gelbe Fällung, im Überschuß des Fällungsmittels lösl.	auch in der Hitze keine Fällung
Molybdänsaures Ammon	keine Reaktion	tief rotgelbe Lösung	rotgelbe Lösung
Kalilauge	Dunkelwerden der Lösung	tief rotgelbe Lösung, auf Säurezusatz heller	rotgelbe Lösung, auf Säurezusatz heller
Schwefelammon	—	wie Lauge	wie Lauge
Leimlösung	—	starke Fällung	starke Fällung

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, weisen die Gerbstoffe außer ihren physikalischen Verschiedenheiten auch bemerkenswerte Unterschiede in ihrem Verhalten zu Eisenchlorid, Bichromat und Zinnchlorid auf.

Die quantitative Bestimmung der Gesamtgerbstoffe erfolgte nach der offiziellen technischen Methode.¹

Wassergehalt des luftgetrockneten Materials 13·61 %; in der Trockensubstanz 22·44 % Gesamtextrakt, hiervon 7·34 % gerbende Stoffe und 15·10 % Nichtgerbstoffe.

Außerdem wurde ein Dekokt des Krautes bereitet, indem eine starke Handvoll (15·70 g) in 750 cm³ Wasser durch 20 Minuten gekocht wurde, um zu ermitteln, welche Gerbstoffmengen bei der Teebereitung zu medizinischen Zwecken in Lösung gebracht werden.

Wassergehalt des Materials wie vorher; bezogen auf Trockensubstanz: 14·47 % Gesamtextrakt, 4·40 % gerbende Stoffe und 10·07 % Nichtgerbstoffe; das Dekokt selbst enthält kaum 0·1 % Gerbstoff.

Das Filtrat von den oben erwähnten Bleiniederschlägen wird mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingengt. Es zeigt folgendes Verhalten:

a) Alkaloide lassen sich nach dem Stas-Otto-Verfahren und durch Fällungsmittel nicht nachweisen; nur Kaliumquecksilberjodid gibt eine kleine Menge eines gelben Niederschlages, der in bekannter Weise mit Silberoxyd zerlegt wird. Die sirupöse Base gibt mit Goldchlorwasserstoffsäure ein hellgelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Doppelsalz, das aus heißem Wasser in schönen nadelartigen Krystallen sich abscheidet und bei 252° schmilzt. Daraus ist auf Cholin zu schließen;

b) Eisenchlorid gibt trotz der Abwesenheit von Gerbstoffen Dunkelfärbung, was auf phenolartige Stoffe hinweist;

c) Hexosen sind reichlich vorhanden (Rechtsdrehung, α -Naphtholreaktion, Bildung des Glukosazons, das in gelben Nadeln vom Fp. 203° erhalten wird). Die quantitative Untersuchung zeigt, daß ein Gemisch von viel Glukose mit wenig Fruktose vorliegt.

Eine mit Tierkohle entfärbte Partie der Lösung drehte im 2 dm-Rohr 5·5° Ventzke nach rechts und reduzierte pro 100 cm³ eine Kupfermenge von 6·76 g. Bedeutet x die vorhandene Glukose und y die Fruktose, so findet man aus den Gleichungen

$$1·8564x + 1·7185y = 6·76$$

$$\frac{x}{0·3268} - \frac{y}{0·1838} = 5·5$$

für $x = 3·0100$ g und für $y = 0·6820$ g.

IV. Der Wasserauszug bietet im wesentlichen nur Mineralstoffe und Kohlehydrate amorpher Natur. Man engt ein, fällt mit überschüssigem Alkohol, löst den reichlichen Niederschlag in heißem

¹ Kollegium, Jahrg. 1902 und 1908.

sen die Wasser, säuert nach dem Erkalten mit Salzsäure an und fällt
n auch neuerdings mit Alkohol. Der schleimig-gallertige Niederschlag wird
chlorid, durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und
mit dreiprozentiger Schwefelsäure im Autoklaven bei 3 Atmosphären
erfolgte einige Stunden behandelt. Der Abbau liefert neben geringen Mengen
Galaktose (Nachweis durch Überführung in Schleimsäure) reichliche
Mengen von Pentosen, die durch die Furoreaktionen (mit Phloro-
glucin-Salzsäure und Anilinacetat) erkannt werden. Glukose und
Mannose sind nicht nachweisbar.

Handvoll Die Mineralstoffe der Pflanze wurden nicht untersucht. Es
ermitteln, wurde bloß festgestellt, daß der Aschengehalt 7.03 % der Trocken-
n Lösung substanz beträgt und daß in den Wasserauszug viel Kalksalze
gehen, darunter Gips, der als solcher isoliert wurde.

substanz: Schließlich sei noch bemerkt, daß einfache Abbauprodukte
erbstoffe; von Eiweißkörpern (Aminosäuren u. dgl.) im Wasserauszug mit den
n wird gebräuchlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden konnten.

gendes

en und
erjodid
kannter
bt mit
schwer
nadel-
Daraus
stoffen
aphtol-
m Fp.
aß ein
hr 5.5°
6.76 g.
aus den
Die Voruntersuchung der sogenannten *Radix Alchemillae alpinae*
(hauptsächlich aus Rhizomen bestehend) geliefert hat. Diese Droge
ist gleichfalls Volksheilmittel; ihre genauere Untersuchung dürfte
sich infolge der Abwesenheit von Chlorophyll einfacher gestalten
als die des Krautes. Vorläufig wurde folgendes festgestellt:

Alkaloide sind nicht vorhanden. Der Kohlenwasserstoff tritt
stark zurück, während das Kraut 1 bis 2 % davon enthalten dürfte;
der aus dem Ätherauszug gewonnene Harzkörper zeigt zwar große
Ähnlichkeit mit dem oben beschriebenen ($C_{24}H_{42}O_3$), löst sich jedoch
in kalter wässriger Lauge, zeigt also ausgesprochene Phenolnatur.
Gerbstoffe sind ebenfalls reichlich vorhanden, und zwar ganz über-
wiegend durch Bleizucker fällbare, eisengrünende Protokatechu-
gerbstoffe; die sirupösen, bloß durch Bleiessig fällbaren treten ganz
zurück.

Die quantitative Gerbstoffbestimmung erfolgte wie oben bei
der Untersuchung der Blätter.

Feuchtigkeit des lufttrockenen Materials 12.34 %; in der Trockensubstanz
20.22 % Gesamtextrakt, davon 7.47 % gerbende Substanz und 22.75 % Nicht-
gerbstoffe.

Dekokt analog wie oben bereitet aus 17.4 g lufttrockenem Material und
150 cm³ Wasser; bezogen auf Trockensubstanz: 21.08 % Extrakt, davon 3.73 %
Gerbstoff und 17.35 % Nichtgerbstoff; das Dekokt enthält etwa 0.08 % Gerbstoff.

Der Gesamtextrakt der Wurzel ist fast um die Hälfte höher
wie der des Krautes. Das Verhältnis von Glukose zu Fruktose ist
ebenfalls ein anderes.

Ein mit Bleiessig gereinigter wässriger Auszug der Wurzel zeigte unter gleichen Verhältnissen wie oben eine Drehung von 0.3° Ventzke nach links und pro 100 cm^3 eine Reduktion von 12.975 g Cu . Aus den Gleichungen

$$1.8564x + 1.7185y = 12.975$$

$$\frac{x}{0.3268} - \frac{y}{0.1838} = -0.3$$

folgt x (Glukose) = 4.563 g und y (Fruktose) = 2.622 g . Aus derselben Lösung wurde das Glukosazon mit dem Fp. 204° dargestellt.

Will man auf Grund des voranstehenden analytischen Bildes zur Frage, ob sich die vermeintliche Heilkraft der Pflanze chemisch begründen lasse, Stellung nehmen, so bietet wohl nur der Gerbstoffgehalt einen Anhaltspunkt, der bei der Wurzel ein Viertel, beim Kraute ein Drittel der wasserlöslichen Stoffe beträgt. Er macht es erklärlich, daß die ältere Medizin konzentriertere Auszüge der Pflanze bei der Wundbehandlung in Anwendung brachte, da diese möglicherweise blutstillend oder schwach antiseptisch wirken, und daß solche Dekokte mit Erfolg gegen Durchfall Anwendung fanden. Was sonst in der heutigen Kräuterliteratur der Pflanze an Heilwirkungen nachgerühmt wird, muß, da die nachgewiesenen wasserlöslichen Stoffe eine spezifische Wirkung nicht bedingen, als unglaublich bezeichnet werden.

Ich kann nicht schließen, ohne Herrn Dr. Karl Amberg (Engelberg, Schweiz) für die Beschaffung des Materials und sein sonstiges freundliches Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

VO

Aus

optisc
Auftr
Erken
elekt
stand
passer
elekt

toren
Annäh
bei d
elekt
deren
jonen
bisher

D
logarit
es m
besitz

Die elektrometrische Titration von Säuren und Basen mit der Antimon- Indikatorelektrode

Von

Alfred Uhl und Wilhelm Kestranek

Aus der Technischen Abteilung der Landwirtschaftlich-chemischen Bundes-
Versuchsanstalt in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Februar 1923)

Während man in der Maßanalyse früher ausschließlich optische Vorgänge in der zu titrierenden Flüssigkeit (z. B. das Auftreten eines Farbumschlages, von Trübungen usw.) zur Erkennung des Titrationsendpunktes verwendete, dient bei den elektrometrischen Titrationsmethoden zur Feststellung dieses Zustandes bekanntlich die fortlaufende Messung des Potentials einer passenden, in die zu untersuchende Lösung tauchenden Indikatorelektrode gegenüber einem willkürlich gewählten Potentialnullpunkt.

In der Alkali- und Acidimetrie zeigen die sonst als Indikatoren zugesetzten Farbstoffe durch ihren Farbenwechsel die Annäherung an den Gleichgewichtszustand des reinen Wassers an, bei dem ja $[H^+] = [OH^-]$. Wollen wir nun eine Säure oder Lauge elektrometrisch titrieren, so brauchen wir eine »Indikatorelektrode«, deren Potential entweder von der Konzentration der Wasserstoffionen oder der Hydroxylionen abhängig ist. Als solche wurden bisher verwendet:

1. Die Wasserstoffelektrode.

Das Potential dieser Elektrode hängt bekanntlich nach einem logarithmischen Gesetz von der Wasserstoffionenkonzentration ab; es muß daher im Titrationsendpunkt einen ganz bestimmten Wert besitzen, der die völlige Neutralisation anzeigt.

2. Die Quecksilber-Quecksilberoxyd-Elektrode.

Überschichtet man Quecksilber mit gelbem Quecksilberoxyd, so bildet sich ein Gleichgewichtszustand: $\text{Hg} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2$, das Potential des Quecksilbers hängt nun wieder von der Konzentration der Quecksilberionen, also auch der Hydroxylionen, und zwar in analoger Weise wie oben, ab und ist daher ebenfalls geeignet, das Ende der Reaktion festzustellen.

Beide Elektroden zeigen nun verschiedene Übelstände und sind überdies recht unhandlich, so daß sie in der Praxis nur langsame Anwendung fanden. Angaben über die Verwendung anderer Indikatorelektroden zur Titration von Säuren konnte ich in der mir zur Verfügung stehenden Literatur nicht auffinden; falls nicht in dem mir leider nur als Referat im Chemischen Zentralblatt zugänglichen Zusammenstellung von J. M. Kolthoff¹ die Kupferelektrode in diesem Zusammenhange erwähnt sein sollte. Kontrollversuche, die wir mit der letzteren anstellten, ergaben kein zufriedenstellendes Resultat.

In einer früheren Arbeit habe ich nachgewiesen, daß statt der Kombination Quecksilber—gelbes Quecksilberoxyd auch eine Silberelektrode, tauchend in eine Suspension von Silberoxyd, verwendet werden kann; jedoch wurden diese Ergebnisse nicht veröffentlicht, da die Titration in diesem Falle nur in Abwesenheit von Chloriden durchführbar ist, eine Forderung, welche die praktische Verwendbarkeit ausschließt.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, eine neue, bequeme zu handhabende Elektrode zu finden, die einerseits nicht so kompliziert im Aufbau und überdies so leicht polarisierbar ist wie die Wasserstoffelektrode und die andererseits im Gegensatz zu den Silber- und Quecksilberelektroden auch bei Gegenwart größerer Mengen von Chloriden oder Ammoniumsalzen verwendbar ist. Das für diesen Zweck verwendbare Metall muß offenbar folgende Bedingungen erfüllen:

1. Es muß hinreichend »edel« sein, so daß es durch verdünnte Säuren nicht aufgelöst wird.
2. Es muß konzentrationsrichtig auf die Hydroxylionen »ansprechen«.
3. Das Oxyd muß ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt haben.

Ferner wird man mit Vorteil ein Metall verwenden, dessen Salze mit Anionen durch Wasser möglichst vollständig hydrolytisch gespalten werden, und dessen Hydroxyd andererseits mit Laugen Salze zu bilden vermag, also Metalle mit Hydroxyden von amphoterem Charakter.

Unter diesen Metallen schien mir das Antimon am geeignetsten und es konnte damit in der Tat ein günstiges Ergebnis

¹ C. 1921, II. p. 978 (Nr. 23); J. M. Kolthoff, Chem. Weekblad 17, 659—64, 11. Dezember 1920.

erzielt werden. Zunächst wurden Versuche nach der Methode des Potentialsprunges mit der üblichen Versuchsanordnung vorgenommen¹: Die zu titrierende Flüssigkeit befand sich in einem Becherglas, in das der gegossene Antimonstab, das Heberrohr einer Kalomel-Normalelektrode und ein Glasrührer eintauchte, der durch eine Turbine angetrieben wurde. Die Ableitungsdrähte von der Kalomel-elektrode und dem Antimonstab waren mit einem Kapillarelektrometer und einem Dekadenrheostaten mit Akkumulator, der als Kompensationseinrichtung diente, verbunden. Der zu titrierenden Flüssigkeit wurden einige Milligramme von Antimonoxyden² zugefügt und unter fortwährendem Rühren die Titerflüssigkeit portionenweise bei jedesmaliger Messung des Potentials zugesetzt. Unmittelbar vor dem Farbumschlag des zugesetzten Indikators (Phenolphthalein) trat jedesmal ein Potentialsprung auf. Die verbrauchte Menge der Titerflüssigkeit wies aber gegenüber dem Ergebnis der gewöhnlichen Titration im Kolben sehr beträchtliche und ganz unregelmäßige Abweichungen auf.

Diese Schwankungen rühren her:

1. Von der Löslichkeit der Antimonoxyde in Wasser; es ergab sich, daß diese Oxyde ihren amphoteren Charakter auch gegenüber äußerst verdünnten (etwa 0.001 normalen) Säuren und Laugen aufweisen, da bei längerer Einwirkung derselben eine merkliche Menge sowohl von Essigsäure als auch von Natronlauge verbraucht wurde. (Die Titration wurde wegen des Einflusses der Kohlensäure der Luft in einer Stöpselflasche vorgenommen.) Auf Vorschlag meines Mitarbeiters Wilhelm Kestranek, mit dem ich zusammen die weiteren Versuche ausführte, wurde nunmehr die Antimonelektrode ohne Zusatz von Oxyden verwendet, wobei sich der gleiche Potentialsprung ergab. Wir haben daher späterhin die Oxyde immer weggelassen. Offenbar genügt die beim Schmelzen des Metalles sich bildende Oxydmenge, die sich in dem Metall verteilt, um die Empfindlichkeit der Elektrode gegen Hydroxylionen hervorzurufen.

2. Die Hauptursache der Abweichungen von dem richtigen Titrationsergebnis aber lag in dem sehr beträchtlichen Einfluß des Kohlendioxydes der Luft, und bei Ausschaltung von Kohlensäure wurde in der Tat immer der theoretische Wert erhalten.

Wir verwendeten folgenden Apparat, bei dem in einem kohlendioxydfreien Luftstrom (gleichzeitig als Rührer wirkend) titriert wurde:

Ein Titrationskolben war durch einen breiten Kork verschlossen, der 5 Bohrungen aufwies. Durch die erste Bohrung führt die Antimonelektrode, durch die zweite die Spitze des Ansatzrohres

¹ Erich Müller: Die elektrometrische Maßanalyse.

² Erhalten durch Behandeln von pulverisiertem Antimon mit Salpetersäure und nachheriges Auswaschen des Reaktionsproduktes.

der Bürette, durch die dritte das Heberrohr der Kalomel-Normal-
 elektrode, durch die vierte und fünfte führen Glasröhren, die außen
 rechtwinkelig umgebogen sind und von denen die eine bis auf den
 Boden reicht, während die andere knapp unter dem Kork abge-
 schnitten ist. Das lange Rohr war mit drei hintereinander geschalteten
 Waschflaschen verbunden, von welchen die erste Wasser, die
 beiden anderen starke Lauge enthielten. Das kurze Rohr wurde mit
 einer Wasserstrahlpumpe verbunden und ein schneller Luftstrom
 durchgesaugt. Bei dieser Versuchsanordnung wurde nun eine tat-
 sächliche Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der gewöhn-
 lichen und der elektrometrischen Titration erzielt, wie die nach-
 folgenden Angaben beweisen. Die Einstellung auf konstantes Potential
 trat fast immer in längstens 30 Sekunden ein, nur bei Weinsäure
 wurde ein längeres Schwanken der Spannung beobachtet. In diesem
 Falle wurde das Konstantwerden des Potentials nicht abgewartet,
 sondern, da die Oszillationen nur geringfügig waren, der Mittelwert
 zwischen den äußersten Einstellungen verwendet. Der Gesamt-
 widerstand des Rheostaten betrug 1000 Ohm, die Klemmenspannung
 des Akkumulators 2·05 Volt, beziehungsweise 1·80 Volt. Da für
 den Titrationsendpunkt nur der Differenzenquotient: Zunahme des
 Potentials dividiert durch den jeweiligen Zusatz an Titerflüssigkeit
 in Betracht kommt, und das Potential den zur Kompensation er-
 forderlichen Ohm am Rheostaten proportional ist, also auch die
 jeweilige Potentialzunahme der entsprechenden Vermehrung der
 kompensierenden Ohm, wurde von einer Berechnung der Potentiale
 und ihrer Differenzen abgesehen und an deren Stelle direkt die
 Differenzen der kompensierten Ohm verwendet.

In den folgenden Zusammenstellungen bedeutet »cc« die
 Anzahl der zugefügten Kubikzentimeter der Titerflüssigkeit, Δ die
 Zunahme der Ohm für den jeweiligen Zusatz an Titerflüssigkeit
 (also die Differenz der Ohm zweier aufeinanderfolgender cc-Angaben),
 dividiert durch diese Differenz der cc.

Versuch I.

10·0 cc Essigsäure, 0·1000 normal, wurden zu etwa 200 cc
 destillierten Wassers im Titrationskolben gegossen und mit 0·1000
 normaler karbonatfreier Natronlauge titriert. Temperatur 15° C.
 Spannung des Akkumulators 2·05 Volt.

cc	0·0	9·2	9·6	9·8	9·9	10·0	10·1	10·2
Δ		7	25	55	90	490	190	70

Versuch II.

Wie I., jedoch unter Zusatz von 5 g Kaliumchlorid.

cc	0·0	9·2	9·6	9·8	9·9	10·0	10·1	10·2
Δ		6	20	50	110	400	190	70

Versuch III.

10.0 cc Weinsäurelösung, 0.1030 normal, mit 0.1000 normaler Lauge titriert. Temperatur 15° C.

cc	0.0	9.5	9.9	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5
Δ	6	20	55	160	370	250	100	

Versuch IV.

5.0 cc Salzsäure, 0.1010 normal, mit 0.1000 normaler Lauge titriert, Temperatur 50° C.

cc	0.0	4.1	4.5	4.8	4.9	5.0	5.1	5.2
Δ	4	28	40	180	500	600	50	

Versuch V.

10.0 cc Salzsäure, 0.1010 normal, wie Versuch IV. Temperatur 15° C.

cc	0.0	9.2	9.6	9.8	9.9	10.0	10.1	10.2
Δ	2	20	40	130	270	850	180	

Versuch VI.

5.0 cc Salzsäure, 0.1000 normal, nach Zusatz von 5 g festem Ammoniumnitrat mit 0.1000 normaler Lauge titriert. Temperatur 15° C.

cc	0.0	4.2	4.6	4.8	4.9	5.0	5.1	5.2
Δ	5	23	45	130	190	140	50	

Weitere Versuche mit Weinstein ergaben ebenfalls einen beträchtlichen Potentialsprung am Neutralisationspunkt. Nunmehr wurde in bekannter Weise aus der zu titrierenden Flüssigkeit mit dem Antimonstab und einer neutralisierten, mit Kaliumchlorid¹ versetzten Lösung, in die ebenfalls ein Antimonstab tauchte, unter Vermittlung eines mit *n*-KCl-Lösung gefüllten Hebers eine Hydroxylionen-Konzentrationskette gebildet und die beiden Antimonstäbe mit einem Millivolt anzeigenden Spannungsmesser verbunden. Der Zeiger geht durch den Nullpunkt, wenn Neutralität erreicht ist. Es wurde für diesen Zweck ein dem früheren ganz analoger Apparat verwendet, bei dem nur das Heberrohr der Kalomelelektrode durch ein H-förmiges, unten durch Filterpapierpfropfen verschlossenes und mit Chlorkaliumlösung gefülltes Glasrohr ersetzt war, dessen anderer Schenkel in die austitrierte Lösung tauchte. Letztere befand sich samt dem Antimonstab in einer etwa 5 cm langen abgesprengten Eprouvette, die mittels eines Korkes mit dem Heberrohr

¹ Zur Erhöhung der Leitfähigkeit.

fest verbunden war, so daß durch einen Griff das ganze Elektrodensystem auf den Titrationskolben aufgesetzt werden konnte. Zur Regulierung des Widerstandes diente ein Quetschhahn, der das wagrechte, aus einem Stück Gummischlauch bestehende Mittelstück des Hebers ganz oder teilweise zu schließen erlaubte.

Versuche sowohl mit chemisch reinen als auch mit technischen Proben ergaben mit diesem Apparat ein zufriedenstellendes Resultat.

Weitere Versuche über die Verwendung anderer Metalle mit Hydroxyden von amphoterem Charakter sind im Gange, worüber demnächst berichtet werden wird.

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, daß man bei der elektrometrischen Titration von Säuren an einer Indikatorelektrode aus Antimon ohne Zusatz von Oxyden in zehntelnormaler Lösung beim Neutralisationspunkt einen scharfen Potentialsprung erhält. Dieser ist von hinreichender Größe, so daß bei dem jedesmaligen Zusatz der Titerflüssigkeit das völlige Konstantwerden des Potentials nicht abgewartet werden muß. Auch die Titration mit »Umschlagelektrode« ist möglich. Chloride sind in jedem Falle, Ammonsalze bei der Titration starker Säuren ohne Einfluß.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 151

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung

15. Über die Abhängigkeit dieser Wirkung vom absorbierten Strahlenanteil nebst Notiz über die Reduktion von Kaliumpersulfat

Von

Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1922)

I. Die Abhängigkeit der chemischen Wirkung vom absorbierten Strahlenanteil.

Zur genaueren Kenntnis des zuerst von S. C. Lind¹ vermuteten und von mir² bei nahezu sämtlichen in meiner Versuchsanordnung beobachteten Reaktionen bestätigten Zusammenhanges zwischen Ionisation und chemischer Wirkung der β -, beziehungsweise γ -Strahlen war es wünschenswert, Versuche über die Abhängigkeit dieser Wirkung von der Größe des Reaktionsraumes und der Dicke und dem Material der verwendeten Strahlenfilter anzustellen.

Zu diesen Messungen wurden zunächst die schon wiederholt beschriebenen 200 cc Jenenser Erlenmeyerkolben (E), beziehungsweise Pulvergläser (kp und gp) verwendet, die mit 100, beziehungsweise 170 bis 180 cm³ wässriger Lösungen beschickt wurden. In diese letzteren wurden die Eprouvetten unmittelbar eingestellt, in die das betreffende Präparat — »Kopf« mit 80.5 mg Radiummetall in 118.7 mg Radium-Bariumchlorid, Nr. 17 mit 110.4 mg Radiummetall in 392.8 mg Radium-Bariumchlorid im Jahre 1911 — enthaltende Glasfläschchen eingeschmolzen war. Die Summe der Wandstärken von Fläschchen und Eprouvette betrug etwa 1 mm. Außer-

¹ The Chemical Effects of Alpha Particles and Elektrons, New York 1921, p. 112.

² Z. f. physik. Chemie. 98, 474 (1921).

dem wurden noch zwei nach Art der Schmelzpunktbestimmungsapparate geblasene Jenenser Rundkolben verwendet von 119 cm^3 (hs), beziehungsweise 527 cm^3 (gs) Inhalt bis zu einer am Kolbenhalse angebrachten Marke. Der Abstand des zur Aufnahme der Eprouvette mit dem Präparate bestimmten, unten zugeschmolzenen, bis in die Mitte des kugelförmigen Gefäßteiles reichenden, 23 mm weiten, 0.6 mm dicken Glasrohres von den Wänden dieses kugelförmigen Gefäßteiles betrug 2 cm , beziehungsweise 3.5 cm .

Als Aktinometerflüssigkeiten wurden zirka $\frac{n}{10} \text{ H}_2\text{O}_2$, beziehungsweise $\frac{n}{10} \text{ KJ}$ -Lösungen verwendet. Erstere waren meist an Schwefelsäure 0.01 norm. , letztere zu Versuchsbeginn an $\text{HCl } 38 \cdot 10^{-5} \text{ normal.}$

Das Wasser für diese Lösungen wurde stets aus dem gewöhnlichen destillierten durch zweimalige Destillation, zuerst mit alkalischer Permanganatlösung und sodann mit Kaliumhydrosulfat, mit Benützung von Zinnkühlern bereitet.

In den nachstehenden Tabellen bedeutet z die Zeit in Stunden, während der die Lösung des Radium-, beziehungsweise Blindversuches vor Licht geschützt in der Radiumkammer des Instituts, bei einem gegenseitigen Gefäßabstand von 30 bis 40 cm bei t° aufbewahrt wurde. Unter a_0 , a_r , a_b sind die Grammäquivalente H_2O_2 , beziehungsweise Jod pro Liter angegeben, die zu Versuchsbeginn, beziehungsweise nach z Stunden beim Radium, beziehungsweise Blindversuche vorhanden waren; unter m findet man die Zahl der in der Sekunde in der insgesamt vorhandenen Flüssigkeitsmenge zersetzten Molekeln H_2O_2 , beziehungsweise KJ ; $m_{0.1}$ gibt diese Zahl, umgerechnet auf eine genau 0.1 normale H_2O_2 -Lösung. Unter β , beziehungsweise γ findet man die unter den seinerzeit¹ besprochenen Voraussetzungen von der in die Flüssigkeit gelangenden und dort absorbierten primären β -, beziehungsweise γ -Strahlung erzeugte Zahl von Ionenpaaren. Dabei wurde angenommen, daß bei unmittelbarem Eintauchen der das Präparat enthaltenden Eprouvette in die Flüssigkeit, wo also auf dem kürzesten Wege 1 mm Glas zu durchsetzen war, nur mehr ein Viertel — statt wie früher meist angenommen ein Drittel — der primären β -Strahlung von RaC in die Flüssigkeit gelangt und dort absorbiert wird. Die Gesamtzahl der pro Sekunde erzeugten Ionenpaare gibt $n = \beta + \gamma$. Unter Strahlenfilter ist das Material und dessen Dicke in Millimetern angegeben, die von den Strahlen auf dem kürzesten Wege zu durchsetzen war, wobei g Glas, m Messing bedeutet.

1. Versuche mit Wasserstoffsuperoxydlösungen.

Die Versuche Nr. 1 bis 13 waren mit entsprechend verdünntem, gewöhnlichem Merck'schen Perhydrol — Konservierungsmittel Harnsäure — angestellt, bei Nr. 14 bis 21 wurde die Spezialsorte für die Tropen — Konservierungsmittel Barbitursäure² — verwendet. Bei Nr. 22 bis 33 wurden Lösungen benützt, die durch Verdünnen von zirka 90prozentigem H_2O_2 gewonnen waren, das durch Destillation im Vakuum aus der Spezialsorte für die Tropen bereitet worden war.³

In der Tabelle 1 bedeutet noch $k_r = \frac{1}{z} \log \frac{a_b}{a_r}$, $k_b = \frac{1}{z} \log \frac{a_0}{a_b}$. Ein vertikaler Strich in der Rubrik »Kassa« bedeutet, daß die Gefäße mit dem Radiumversuche in der Radiumkassa, in der sich allerdings kein Präparat von vergleichbarer Stärke befand, aufbewahrt wurden, ein horizontaler Strich, daß die Aufbewahrung, wie oben beschrieben, in der Radiumkammer stattfand.

¹ Wr. Akad. Ber. IIa, 130, 307 (1921). Diese Mitteilungen Nr. 142.

² D. R. P. 216263, Chem. C. 08 II, 1653.

³ Die Nummern jener Versuche, die gleichzeitig liefen, sind durch eckige, die jener Versuche, bei denen die gleichen Lösungen benützt wurden, durch geschlungene Klammern verbunden. Sonst wurden die Lösungen vor Versuchsbeginn frisch bereitet durch Verdünnen der betreffenden konzentrierten Lösung, die für 1 bis 8, 9 bis 13, 14 bis 21, 22 bis 29, 30 bis 33 jeweilig dieselbe war.

Die Gehaltsbestimmungen erfolgten durchaus durch Titration von je 25 cm³ H₂O₂-Lösung mit zirka $\frac{n}{20}$ KMnO₄-Lösung, von welcher daher meist 40 bis 48 cm³ verbraucht wurden, die k nachstehender Tabelle sind unmittelbar aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter berechnet, stimmen daher nicht immer völlig mit den aus den abgerundeten a obiger Tabelle berechenbaren überein.

Die Versuchsnummern der Tabelle 1 entsprechen der zeitlichen Reihenfolge.

Bei den mit nicht destilliertem Perhydrol ausgeführten Versuchen fällt die schlechte Reproduzierbarkeit auf, namentlich beim Vergleich von Lösungen, die aus verschiedenen Sendungen bereitet worden waren. Bei der Tropensorte ergibt sich eine geringere Zersetzungsgeschwindigkeit als bei der gewöhnlichen, besonders beim Vergleiche mit der bei den Versuchen 1 bis 8 benützten Sendung. Bei Nr. 18, 19, 20 wurde die gleiche Lösung wie bei Nr. 16 und 17 benützt, und zwar bei Nr. 18 die nicht bestrahlte, die an H₂O₂ zirka 0·1, an H₂SO₄ zirka 0·01 norm. bei 10 bis 12° durch 7 Tage aufbewahrt worden war, bei Nr. 19 und 20, die durch 7 Tage bei 3° bestrahlte (Nr. 17) Lösung, die dann noch bei 10 bis 12° durch 7, beziehungsweise 14 Tage aufbewahrt worden war.

Man sieht, daß der Unterschied gegenüber dem gewöhnlichen Perhydrol durch das Stehenlassen in verdünnter, schwach schwefelsaurer Lösung geringer wird, und zwar auffallenderweise bei der bestrahlten Lösung langsamer als bei der nicht bestrahlten.

Bei Versuch 20 und den folgenden war das das Präparat 17 enthaltende Fläschchen in eine neue, farblose Epruvette eingeschmolzen, während bei den vorangegangenen Versuchen — ebenso wie beim Präparate »Kopt« — die alte, durch 11jährige Strahlenwirkung schon sehr stark gebräunte Epruvette vorhanden war. Die wesentlich höhere Zersetzungsgeschwindigkeit, die nach Ersatz dieser alten, stark gebräunten Epruvette durch eine neue beobachtet wurde, könnte einen Teil der Unstimmigkeit zwischen den im Jahre 1921 einerseits und den in den Jahren 1911 und 1912 andererseits erhaltenen Werten für die Bildungsgeschwindigkeit des H₂O₂¹ erklären. Dem steht allerdings gegenüber, daß bei Nr. 19 und Nr. 20 das Präparat selbst in das gleiche, ebenfalls stark gebräunte, allerdings nur 0·27 mm dickwandige Fläschchen eingeschlossen war und ferner, wie Versuch 3 zeigt, Umwicklung der allerdings gebräunten Epruvetten mit Stanniolpapier gar keine Abschwächung bedingt und auch bei der neuen, noch nicht verfärbten Epruvette Anbringung von undurchsichtigen Strahlenfiltern jedenfalls keine stärker abschwächende Wirkung hat als sich aus der dadurch bedingten Verminderung der β -Strahlenwirkung allein berechnen läßt.

Ein Vergleich von 10 und 11 zeigt, daß die Aufbewahrung der Radiumversuchslösung in der Kassa statt außerhalb derselben, aber in der gleichen Kammer keine Erhöhung der $\frac{m_{0.1}}{n}$ bewirkt, wie man dies vielleicht aus den im allgemeinen höheren Werten der Versuche Nr. 1 bis 8 hätte schließen können.

Selbst bei gleichem Gefäße (k_s), »Strahlenfilter« und Präparat (K) schwanken bei den Versuchen mit nicht destilliertem H₂O₂ die $k_r \cdot 10^5$ zwischen 29 (Nr. 1) und 4 (Nr. 16), die $\frac{m_{0.1}}{n}$ zwischen 37 und 5. Trotzdem erkennt man schon hier aus den Ergebnissen mit verschiedenen Strahlenfiltern, daß die Verteilung der Wirkung der β - und γ -Strahlung nach dem Ionisationsvermögen von deren in der Flüssigkeit absorbiertem Anteil ungefähr richtig ist. Damit wird die früher² ausgesprochene Vermutung, daß der Anteil der

¹ Wr. Akad. Ber. IIa, 130, 315 (1921); diese Mitteilungen Nr. 142.

² Z. f. physik. Ch. 98, 474 (1921) und Wr. Akad. Ber. IIa, 130, 307 (1921).

Tabelle 1.

Nr.	Pp.	Gf.	Strahlenfilter	10^{-13} $\beta + \gamma$	z	I°	Kassa	$c \cdot 10^4$	10^5				10^{-14}		$\frac{m}{n}$	$\frac{m}{n}$
									a_0	ab	ar	kr	kb	m	n	m
1	K	ks	1.5 g	0.6+1.2	168.5	9	—	82	1078	1078	963	28.9	—	6.84	6.67	38
2	"	"	2 g	0.3+1.2	168	9	—	82	—	1070	982	22.2	—	5.25	5.12	35
3	"	"	2 g + 0.01 Sn	0.3+1.2	169	8	—	82	1060	1056	965	23.2	0.9	5.39	5.35	36
4	"	gs	1.5 g	0.6+2.0	169	5	—	81	974	972	908	17.3	0.6	16.5	17.4	64
5	"	ks	1.5 g + 0.3 m	0.15+7.2	189.5	6	—	96	951	949	884	16.3	0.5	3.44	3.76	25
6	"	"	1.5 g	0.6+1.2	169	4	—	96	942	940	863	22.0	0.6	4.56	5.07	25
7	17	gs	1.5 g	0.9+2.8	169	4	—	96	942	940	887	14.8	0.6	13.7	14.9	37
8	K	ks	1.5 g + 2 Pb	—	169	4	—	104	971	971	948	6.1	—	1.36	1.41	14
9	17	gs	1.5 g	0.9+2.8	169	4	—	104	971	971	941	8.0	—	7.76	8.05	21
10	K	ks	1.5 g	0.6+1.2	169	4	—	62	957	957	921	9.7	—	2.13	2.23	12
11	17	gs	1.5 g	0.9+2.8	169	4	—	62	957	957	933	6.6	—	6.20	6.61	17
12	K	ks	1.5 g	0.6+1.2	192	4	—	101	960	958	937	5.0	0.5	1.10	1.15	6
13	17	gs	1.5 g + 2 Pb	—	192	4	—	101	960	958	939	4.4	0.5	4.32	4.43	20
14	17	ks	1.5 g	0.9+1.7	167.5	3	—	101	972	971	946	6.9	0.2	1.49	1.59	6
15	K	gs	1.5 g	0.6+2.0	167.5	3	—	101	972	971	960	3.0	0.2	2.87	3.02	11

16	K	ks	1.5 g	0.6+1.2	167	3	—	101	971	970	955	4.0	0.2	0.90	0.92	5
----	---	----	-------	---------	-----	---	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	---

$\{15\}$	K	gs	1.5 g	0.6+2.0	167.5	3	—	101	972	971	960	3.0	0.2	2.87	3.02	11	12
$\{16\}$	K	ks	1.5 g	0.6+1.2	167	3	—	101	971	970	955	4.0	0.2	0.90	0.92	5	5
$\{17\}$	17	gs	1.5 g	0.9+2.8	167	3	—	101	971	970	960	2.8	0.2	2.62	2.82	7	7
$\{18\}$	17	ks	1.5 g	0.9+1.7	169	2	—	101	966	959	896	17.3	2.0	3.73	3.99	14	15
$\{19\}$	17	»	1.5 g	0.9+1.7	168	4	—	101	959	959	934	6.7	—	1.49	1.55	6	6
$\{20\}$	17	»	1.5 g	0.9+1.7	164	2	—	101	959	957	919	10.6	0.5	2.32	2.44	9	9
$\{21\}$	17	»	1.5 g	0.9+1.7	168	2	—	101	972	972	955	4.5	—	1.01	1.04	4	4
$\{22\}$	17	»	1.5 g	0.9+1.7	167	3	—	110	977	974	930	12.1	0.8	2.64	2.79	10	11
$\{23\}$	17	»	1.5 g + 0.3 m	0.2+1.7	168.5	4	—	110	974	968	926	11.3	1.7	2.50	2.61	13	14
$\{24\}$	17	»	1.5 g	0.9+1.7	215	6	—	105	930	920	854	15.0	2.3	3.08	3.46	11	13
$\{25\}$	17	gs	1.5 g	0.9+2.8	168	6	—	101	963	950	928	6.1	2.7	5.72	6.14	15	17
$\{26\}$	17	E	1 g	1.8+1.7	168.5	5	—	101	950	941	862	22.5	2.6	4.07	4.49	11	13
$\{27\}$	17	ks	1.5 g	0.9+1.7	168	5	—	101	942	936	877	16.6	1.6	3.53	3.83	14	15
$\{28\}$	17	kp	1 g	1.8+2.0	168	5	—	101	958	945	875	19.9	3.5	5.88	6.48	15	17
$\{29\}$	17	ks	1.5 g	0.9+1.7	121.4	6	—	01	1016	999	777	90.0	5.9	18.3	20.8	70	80
$\{30\}$	17	gp	1 g	1.8+2.0	168	6	—	99	972	967	876	25.5	1.4	8.21	8.90	22	23
$\{31\}$	17	ks	1.5 g	0.9+1.7	168	7	—	99	—	942	853	25.7	—	5.32	5.93	20	23
$\{32\}$	17	»	1.5 g	0.9+1.7	168	8	—	2		24.4	19.1	63	907	0.32	14.5	0.12	56
$\{33\}$	17	»	1.5 g	0.9+1.7	168	9	—			811	10.8	65	1053	0.18	15.0	0.07	58

1 Neutrale Lösung.

2 0.0990 norm. Na₂Co³⁺-Lösung.

γ -Strahlung, beziehungsweise der von dieser hervorgerufenen sekundären β -Strahlung an der Gesamtwirkung in meiner Versuchsanordnung ein sehr beträchtlicher ist, bestätigt.

In der Erwartung, besser reproduzierbare Zahlen zu erhalten, wurden auch Versuche mit destilliertem H_2O_2 angestellt (Nr. 22 bis 33). Hier schwanken bei gleichem Gefäß (k_s), »Strahlenfilter«, Präparat (17) und zirka 0·01 norm. H_2SO_4 , die $k_r \cdot 10^4$ nur zwischen 12 (Nr. 22) und 26 (Nr. 31),¹ die $\frac{m_{0.1}}{n}$ zwischen 11 und 23, also nur im Verhältnis 1:2 gegenüber 1:7 beim nicht destillierten H_2O_2 .

Die bei andern Gefäßen und anderen »Strahlenfiltern« gefundenen $\frac{m_{0.1}}{n}$ liegen bei den Versuchen mit destilliertem H_2O_2 innerhalb der Schwankungsgrenzen der im gleichen Gefäß gefundenen Werte, was eine schärfere Bestätigung obiger Vermutung über die Verteilung der Wirkung auf die β - und die γ -Strahlung darstellt: Das Gesamtmittel der $\frac{m_{0.1}}{n}$ bei destilliertem 0·1 norm. H_2O_2 und 0·01 norm. H_2SO_4 beträgt 16, im kleinen Schmelzpunktsgefäß mit 1·5 mm Glas ebenfalls, mit 1·5 mm Glas und 0·3 mm Messing 14, im großen Schmelzpunktsgefäß mit 1·5 mm Glas 17, im Erlenmeyer, im kleinen und im größeren Pulverglase mit je 1 mm Glas 13, beziehungsweise 17, beziehungsweise 23. Trotzdem die Abweichungen bei weitem nicht die bei völlig gleichen Gefäßen möglichen erreichen, scheinen, zumal wenn man auch die Versuche mit nicht destilliertem H_2O_2 heranzieht, bei gleicher Gefäßform die $\frac{m_{0.1}}{n}$ im größeren Gefäße größer zu sein als im kleineren.

Versuch Nr. 29 zeigt, daß bei Übergang von an H_2SO_4 0·01 norm. zirka 0·1 norm. H_2O_2 -Lösungen zu gleich konzentrierten, aber neutralen die Zersetzungsgeschwindigkeit unter den Versuchsbedingungen etwa verfünffacht wird, sich also ungefähr im gleichen Verhältnisse vermehrt wie die Geschwindigkeit der spontanen Zersetzung. Dagegen erfährt letztere noch eine außerordentliche Vergrößerung, wenn man von neutralen zu an Na_2CO_3 zentelnormalen Lösungen übergeht, während die durch die Radiumstrahlung allein bewirkte Zersetzung jedenfalls keine weitere Steigerung mehr erfährt.

¹ 2·3 k ist demnach $3-6 \cdot 10^{-4}$ und für den im Erlenmeyer ausgeführten Versuch Nr. 26 $5 \cdot 10^{-4}$, was mit dem seinerzeit (vgl. Anm. 1) gleichfalls aus Versuchen im Erlenmeyer, aber mit Berücksichtigung der hier nicht in Betracht kommenden Gegenreaktion gefundenen Werte $7 \cdot 10^{-4}$ gut übereinstimmt.

II. Versuche mit Jodkaliumlösungen.

Bereits in früheren Abhandlungen¹ ist darauf hingewiesen worden, daß die in der durchdringenden Radiumstrahlung erfolgende H_2O_2 -Zersetzung eine Ausnahme macht von fast allen bisher in dieser Strahlung beobachteten Reaktionen, da die m und n hier nicht von der gleichen Größenordnung sind. Sonst könnte ja auch die von den Radiumstrahlen bewirkte H_2O_2 -Zersetzung nicht nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen vor sich gehen, sondern die diesbezüglichen Koeffizienten müßten mit sinkender H_2O_2 -Konzentration zunehmen.

Es war daher wünschenswert, auch noch eine Reaktion zu Vergleichszwecken heranzuziehen, bei der m und n von der gleichen Größenordnung sind.

Zu diesem Zwecke wurde die Zersetzung von 0.1 normalen wässrigen Jodkaliumlösungen, die zu Versuchsbeginn an HCl $38 \cdot 10^{-5}$ normal waren, nunmehr auch in den beim H_2O_2 benützten Versuchsanordnungen gemessen, nachdem sie schon seinerzeit² beobachtet und hier m und n als von gleicher Größenordnung ermittelt worden waren.

Die hier benützten Jodkaliumlösungen waren nicht ausgepumpt worden, vielmehr wurden sie in den Meß- und Reaktionsgefäßen wiederholt mit Luft bei etwa 16 bis 18° geschüttelt, so daß man annehmen kann, daß sie mindestens zwei Drittel der der Sättigungskonzentration entsprechenden Luftmenge enthielten. Nun hat Wasser, das bei 18° mit Luft von Atmosphärendruck gesättigt ist, im Liter $11 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente Sauerstoff gelöst. Bei Zweidrittelsättigung mußten die Lösungen daher an Sauerstoff $7 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ normal sein.

Wie ein Blick auf die Tabelle 2 zeigt, betrugen die bei den hier zusammengestellten Versuchen schließlich vorhandenen freien Jodmengen $0 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente im Liter. Wurde nun für jedes dieser Jodatome ein Äquivalent gelöster Sauerstoff verbraucht, so kann die mittlere in Lösung vorhandene Sauerstoffmenge sich in den beiden erwähnten äußersten Fällen nur von $7 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ auf höchstens — denn die Lösungen standen mit Luft in Berührung — $6 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$, beziehungsweise $6 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente Sauerstoff im Liter vermindert haben; die betreffenden so berechneten mittleren Sauerstoffkonzentrationen stehen unter 0.

Es wurde nun unter der Annahme, daß wie bei der von J. Plotnikow³ studierten Zersetzung von 0.65 bis 2.6 Molen HCl pro Liter enthaltenden KJ -Lösungen im Lichte, die Reaktionsgeschwindigkeit der Menge des gelösten Luftsauerstoffs proportional ist, bei den » m kor.» eine lineare Reduktion auf die mittlere Sauerstoffkonzentration von $6 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalenten vorgenommen.

Wie sich aus den früheren⁴ Untersuchungen ergibt, ist diese Korrektur sicher zu hoch, da sie aber im äußersten Falle weniger als 50% beträgt, spielt dies keine Rolle. Weiters mußte für jedes durch die Titration mit Natriumthiosulfat feststellbare Grammatom Jod die ursprünglich vorhandene Säuremenge um ein Grammäquivalent abgenommen haben. Die so berechneten mittleren HCl -Konzentrationen in Molen

¹ Z. f. phys. Ch. 98, 474 (1921) und Wr. Akad. Ber. IIa, 130, 307 (1921). Diese Mitteilungen Nr. 142.

² Wr. Akad. Ber. IIa, 120, 1373 (1911). Diese Mitteilungen Nr. 5.

³ Z. f. phys. Ch. 58, 214 (1907); 64, 215 (1908).

⁴ Wr. Akad. Ber. IIa, 120, 1373 (1911).

pro Liter finden sich in der Tabelle 2 unter c_m . Nun konnte seinerzeit¹ gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit der in der Radiumstrahlung erfolgenden Jodkaliumzersetzung mit wachsender HCl-Konzentration zunimmt, aber in steigendem Maße langsamer als dieser proportional. So ergibt sich aus dem damals mit 0.1 norm. JK und dem Präparate Nr. 7, das 80 mg Radiummetall enthielt und somit ungefähr gleich stark war wie das hier benützte Nr. 17, ausgeführten Versuche der Tabelle IX,² wenn man mit v die Zersetzungsgeschwindigkeiten, bezogen auf die bei $c_m = 3.4 \cdot 10^{-5}$ gefundene als Einheit, bezeichnet:

$c_m \cdot 10^5$	3.4	16	28	54	182
$\frac{c_m}{3.4} \cdot 10^5$	1	5	5	16	53
$\left[\frac{c_m}{3.4} \cdot 10^5\right]^{2/3}$	1	2.9	4.0	6.5	14
$\left[\frac{c_m}{3.4} \cdot 10^5\right]^{1/2}$	1	2.2	2.8	4.0	7.3
v	1	2.7	4.4	4.7	6.2

Bis $c_m = 28 \cdot 10^{-5}$ ist somit die Zersetzungsgeschwindigkeit eher der Potenz $2/3$, von da ab eher der Potenz $1/2$ der c_m proportional. Es wurde nun im vorliegenden Falle, wo die c_m zwischen 28 und $33 \cdot 10^{-5}$ lagen, Proportionalität mit der Potenz $2/3$ — der gleichen, die auch J. Plotnikow in seiner erwähnten Untersuchung über die Zersetzung von Jodkaliumlösungen im Lichte findet — angenommen; die »m korr.« sind so auf die mittlere HCl-Konzentration von $31 \cdot 10^{-5}$ Molen pro Liter reduziert.

Für die Jodtitration wurden je 100 cm³ der Lösung des Radium-, beziehungsweise des Blindversuches mit einer zirka $1/240$ norm. Natriumthiosulfatlösung, deren Titer öfters kontrolliert wurde, titriert, so daß der Verbrauch bei den bestrahlten Lösungen etwa 2 bis 5 cm³ betrug. Die Lösungen sowohl beim Radium als auch beim Blindversuche standen stets außerhalb der Kassa, aber vor Licht geschützt.

Es wurde durchwegs das Präparat 17 verwendet. Die Versuchsnummern der Tabelle 2 entsprechen ebenso wie die Tabellennummern selbst der zeitlichen Reihenfolge der Versuche.

Für jeden Versuch wurden die Lösungen frisch bereitet.

Nachstehende Versuche bestätigen das schon seinerzeit gefundene Ergebnis, daß m und n von der gleichen Größenordnung sind.

In bezug auf die Verteilung der Wirkung auf die β - und die γ -Strahlen stehen sie im allgemeinen im Einklange mit den beim H_2O_2 gemachten Beobachtungen.

Im gleichen Gefäß, mit gleichem Strahlenfilter und bei gleicher Versuchsdauer sind die $\frac{m \text{ korr.}}{n}$ weit besser reproduzierbar als selbst

bei den mit destilliertem H_2O_2 ausgeführten Versuchen, da die Abweichungen nur 6 bis 7% betragen, wie Nr. 2 und 5, beziehungsweise Nr. 4 und 7 zeigen. Auch der für Nr. 8 erhaltene Wert stimmt recht gut mit den für Nr. 2 und 5 gefundenen Werten

¹ Wr. Akad. Ber. IIa, 120 1373 (1911).

² Wr. Akad. Ber. IIa, 120, 1182 (1911); bei Versuch Nr. 2, Präp. 7, sind in der Rubrik ($c-N$). 10^6 die Zahlen für »Schluß« und »Mittel« zu vertauschen.

Tabelle 2.

Nr.	Gf.	Strahlenfilter	10^{13} $\beta + \gamma$	z	t°	$cm. 10^5$	10^5			10^{-13}		$\frac{m}{n}$	$\frac{m \text{ korr.}}{n}$	$0 \cdot 10^5$
							ar	ab	$ar-ab$	m	$m \text{ korr.}$			
1	<i>gs</i>	1.5 g	0.9+2.8	167	11	33.3	9.33	—	9.33	4.88	4.50	1.32	1.22	69
2	<i>ks</i>	1.5 g	0.9+1.7	168	12	30.8	14.46	0.28	14.18	1.69	1.69	0.65	0.65	67
3	<i>gp</i>	1.0 g	1.8+2.0	168	13	32.2	11.50	—	11.50	2.07	1.99	0.53	0.52	68
4	<i>E</i>	1.0 g	1.8+1.7	168	14	31.0	14.04	—	14.04	1.45	1.45	0.41	0.41	67
5	<i>ks</i>	1.5 g	0.9+1.7	168	15	31.3	13.43	0.25	13.18	1.57	1.58	0.60	0.61	67
6	<i>s</i>	1.5 g	0.9+1.7	317	15	28.4	19.21	1.63	17.58	1.11	1.24	0.46	0.46	64
7	<i>E</i>	1.0 g	1.8+1.7	168	16	30.5	15.03	—	15.03	1.55	1.58	0.44	0.45	66
8	<i>ks</i>	1.5 g + 0.3 m	0.2+1.7	168	16	31.9	12.13	0.40	11.73	1.40	1.35	0.73	0.71	68

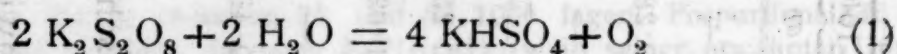
überein, was beweist, daß die durch die Messinghülse bewirkte Abschwächung der primären β -Strahlenwirkung annähernd richtig in Rechnung gestellt ist.

Bei längerer Versuchsdauer nimmt die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit ab; im größeren Schmelzpunktsapparat wird ein größeres $\frac{m \text{ korr.}}{n}$ beobachtet als im kleineren, in diesem wieder ein größeres als im Erlenmeyer und im Pulverglas. Die gleiche Abweichung zwischen den beiden Schmelzpunktsapparaten konnte, wie erwähnt, auch beim H_2O_2 festgestellt werden, nicht aber obige Abweichung gegenüber den anderen Reaktionsgefäßen.

Diese Unstimmigkeiten müssen im Falle der verschieden langen Versuchsdauer auf Sekundärreaktionen, sonst aber auf Sekundärstrahlenwirkungen zurückgeführt werden. Auch H. J. M. Creighton und A. St. Mackenzie¹ nehmen Neben-, beziehungsweise Gegenreaktionen an, da sie unter bestimmten Bedingungen oberhalb 24° wieder Abnahme der ausgeschiedenen Jodmengen fanden und deren Vergrößerung, wenn sie die Radiumstrahlen vorher durch ein 6 mm dickes Bleiblech gehen ließen. Bei den eigenen Versuchen bedingt weitgehende Abschirmung der primären β -Strahlen dagegen stets eine Verminderung der Jodabscheidung.

II. Notitz über die Reduktion von Kaliumpersulfat.

Die Persulfate zerfallen in wässriger Lösung — langsam in der Kälte, rasch in der Hitze — bekanntlich in Sauerstoff und saure Sulfate, beziehungsweise Sulfate und freie Schwefelsäure, Kaliumsulfat also nach der Gleichung:



Dieser Zerfall erfolgt annähernd nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen,² doch steigen die diesbezüglichen »Konstanten« mit fortschreitender Reaktion an, da die entstehenden H^+ beschleunigend wirken.

Mit Rücksicht darauf, daß schon wiederholt Reduktionswirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung beobachtet werden konnten — so beim Ferrosulfat³ und beim chlorsauren Kalium⁴ — war es von Interesse, ob sich eine solche Wirkung auch hier feststellen ließe und wenn ja, ob die Zahl der reduzierten Molekeln sehr viel kleiner ist als die Zahl der von der absorbierten Strahlung erzeugten oder erzeugbaren Ionenpaare wie beim Kaliumchlorat oder von der gleichen Größenordnung mit dieser wie beim Ferrosulfat oder endlich, ob sich ähnliche Erscheinungen ergeben würden wie bei der Zersetzung des H_2O_2 in verdünnt wässriger, saurer oder neutraler Lösung, wo die Radiumstrahlung anscheinend den spontanen nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen erfolgenden Zerfall nur beschleunigt.⁵

Das Ergebnis dieser in den wiederholt benützten und beschriebenen Erlenmeyerkolben mit einer 0·04 und einer 0·004 molaren $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung angestellten Versuche findet sich in der Tabelle 3.

¹ Am. Chem. Journ. 39, 474 (1908).

² Vgl. Levi und Migliorini, Gazz. chimica Italiana. 36, II, 599 (1906).

³ Wr. Akad. Ber. IIa, 121, 1354 (1912).

⁴ Ebenda, IIa, 130, 479 (1921).

⁵ Wr. Akad. Ber. IIa, 130, 307 (1921) und Z. f. phys. Ch. 98, 474 (1921).

Tabelle 3.

Nr.	Pr.	$n \cdot 10^{-13}$	v	z	t°	A_r	A_b	$\cdot 10^4$				$k_b \cdot 10^6$	$m \cdot 10^{-13}$	$\frac{m}{n}$
								a_r	ab	$a_r - ab$	p_r	p_b		
1	K	2.5	100	0	18	0.60	0.60	14.9	14.9	—	397.1	397.1	—	—
					13	1.60	0.93	39.8	23.1	16.7	384.7	393.0	9	1.06
		2.3	75	720	15	2.00	1.10	49.7	27.3	22.4	379.7	390.9	12	0.82
2	17	3.5	100	0	18	0.06	0.06	1.5	1.5	—	39.7	39.7	—	—
					13	0.78	0.10	19.4	2.5	16.9	30.7	39.2	10	0.77
		3.3	75	720	15	1.05	0.15	26.1	3.7	22.4	27.3	38.6	35	0.54

Darin bedeuten v das während der betreffenden Versuchsdauer vorhandene Flüssigkeitsvolumen in cm^3 ; A_r und A_b die für $24.96 cm^3$ der Radium-, beziehungsweise Blindversuchsmenge verbrauchte Anzahl cm^3 0.06204 norm. Barytlaug; a_r , ab die daraus berechnete Anzahl Mole $KHSO_4$, beziehungsweise Äquivalente $K_2S_2O_8$, die pro Liter entstanden, beziehungsweise verschwunden sind; p_r und p_b die noch vorhandenen Mole $K_2S_2O_8$, gefunden durch Subtraktion der für die Zeit t geltenden $\frac{a_r}{2}$, beziehungsweise $\frac{ab}{2}$ von den ursprünglich vorhandenen p_r ; die so erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Beobachtungsfehler mit den direkt — sei es aus dem Mehrverbrauch an Barytlaug nach dem Aufkochen, sei es durch Titration mit Ferrosulfat — ermittelten überein; k_b ist die monomolekulare Zerfallskonstante für Brigg'sche Logarithmen und Stunden für das Persulfat der Blindversuchslösung; m die Zahl der Molekeln $K_2S_2O_8$, die in der Sekunde in der vorhandenen Menge Lösung beim Radiumversuche zerfallen, vermindert um die betreffende Anzahl beim Blindversuche,¹ k_b und m sind von der vorangehenden Bestimmung ab gerechnet.

¹ Dadurch erscheint die auf die Radiumstrahlung allein zurückzuführende Zersetzung etwas zu groß, denn die spontane Zersetzung ist wegen der durch den größeren Umsatz bedingten höheren mittleren Wasserstoffionenkonzentration beim Radiumversuche größer als beim zugehörigen Blindversuche. Indessen kann der beschleunigende Einfluß der Wasserstoffionen verhältnismäßig nicht groß sein, sonst würden die Anfangswerte der k_b bei Nr. 2 nicht ebenso groß wie bei Nr. 1 sein, trotzdem im ersten Falle die mittlere Wasserstoffionenkonzentration zehnmal größer war als im letzteren. Es wurde daher auch davon abgesehen, obigen Fehler zu korrigieren, zumal er dadurch noch eine Verminderung erfährt, daß die mittlere Kaliumpersulfatkonzentration bei den Radiumversuchen kleiner war als bei den zugehörigen Blindversuchen.

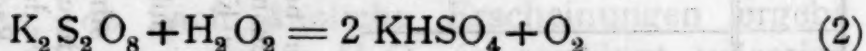
Sieht man ab von der etwas verschiedenen Stärke der verwendeten Präparate, vergleicht man also nur die m , dann findet man in der konzentrierteren und in der zehnmal verdünnteren Persulfatlösung die gleiche absolute Zersetzungsgeschwindigkeit ähnlich wie sich dies bei der Einwirkung auf Kaliumtetraoxalatlösungen ergeben hatte.¹ Berücksichtigt man die verschiedene Stärke

der Präparate, vergleicht man also die $\frac{m}{n}$, dann findet man in der zehnmal konzentrierten Lösung eine um ein Drittel größere absolute Zersetzungsgeschwindigkeit als in der verdünnteren.

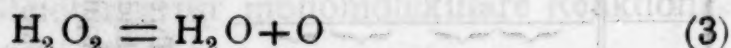
In beiden Lösungen werden die $\frac{m}{n}$ bei den zweiten Bestimmungen kleiner als bei den ersten gefunden. Indessen übersteigen die Abweichungen kaum die möglichen Beobachtungsfehler und würden viel geringer erscheinen, wenn die $\frac{m}{n}$ nicht, wie bemerkt von den jeweilig vorangegangenen Zeiten und Bestimmungen sondern auch bei den zweiten Bestimmungen von der Zeit des Versuchsbeginns ab gerechnet worden wären.

Jedenfalls erkennt man, daß die Zahl der zersetzten Molekeln Kaliumpersulfat von der gleichen Größenordnung ist wie die der von der absorbierten Strahlung erzeugten oder erzeugbaren Ionenpaare. Somit schließt sich in dieser Beziehung diese Reduktion der des Ferrosulfats an und unterscheidet sich wesentlich sowohl von der des Kaliumchlorats als auch von der durch die Radiumstrahlung bewirkten Zersetzung des H_2O_2 .

Nun haben T. S. Price und A. D. Denning² gezeigt, daß die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Zersetzung durch Zusatz von Kaliumpersulfat vergrößert wird, letzteres selbst dabei aber nur wenig zersetzt wird nach der Gleichung



sondern hauptsächlich katalytisch auf die Reaktion



wirkt.

Wenn daher auch nach den früheren Messungen³ die Zahl der in der Radiumstrahlung gebildeten H_2O_2 -Molekeln von der gleichen Größenordnung wie die der zersetzten Persulfatmolekeln ist, so müssen letztere doch zum größten Teile durch direkte Einwirkung der Radiumstrahlung zersetzt worden sein und nicht nach Gleichung (2).

¹ Wr. Akad. Ber., IIa, 130, 469 (1921); diese Mitteilung Nr. 144; S. 479. Zeile 4 von oben soll es »kleiner« statt »größer« heißen.

² Z. f. physik. Chemie. 46, 89 (1903).

³ Z. f. physik. Chemie. 98, 474 (1921).

da nach den eben genannten Autoren das entstandene H_2O_2 unter der katalytischen Wirkung des Kaliumpersulfats sogar schon bei Abwesenheit einer Radiumstrahlung rascher nach Gleichung (3) zerfällt als es nach Gleichung (2) reagieren kann.

III. Zusammenfassung.

Die von den durchdringenden Radiumstrahlen bewirkten Zersetzungen von H_2O_2 in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen und von KJ in saurer Lösung werden in Gefäßen von verschiedener Form und Größe mit verschiedenen »Strahlenfiltern« gemessen. Dabei wird die frühere Annahme, daß sich die Wirkung auf die primäre β - und die γ -Strahlung im Verhältnis zu der von dem absorbierten Anteil dieser Strahlung erzeugten oder erzeugbaren Zahl der Ionenpaare verteilt, bestätigt gefunden und damit auch die Vermutung, daß der Anteil der γ -Strahlung, beziehungsweise der von dieser erzeugten Sekundärstrahlung an der chemischen Wirkung ein sehr beträchtlicher ist.

Bei gleicher Gefäßform ist bei Vervielfachung des Reaktionsraumes die relative Wirkung um etwa 30 bis 400% zu groß, was auf sekundäre Einflüsse zurückgeführt wird.

Beim Übergang von neutralen zu an Na_2CO_3 0.1 norm. H_2O_2 -Lösungen erfährt die Geschwindigkeit der von der Radiumstrahlung allein bewirkten Zersetzung keine Steigerung.

Bei der von der Radiumstrahlung bewirkten Reduktion von Kaliumpersulfat ist die Zahl der reduzierten Molekeln von der gleichen Größenordnung wie die der von der absorbierten Strahlung erzeugten oder erzeugbaren Ionenpaare.

I. Einleitung.

Die Herstellung des Migräns erfolgt durch Anrühren eines Gemisches von ungefähr 90 Teilen Antipyrin, 9 Teilen Coffein und 1 Teil Zitronensäure mit 3 Teilen Wasser, Erwärmen der gesamten Masse auf dem Wasserbade bis zur Trockene und Pulverisieren auf Trockenrückstandes.¹

Nach J. J. Hoffmann stellt das Migrän ein Gemenge von 4%, Antipyrin, 8.2%, Coffein und 0.50% Zitronensäure dar.²

Unter Berücksichtigung von Schwankungen in der Zusammensetzung je nach der Fabrikationsmethode dürfen wir aber immerhin annehmen, daß die Hauptbestandteile des Migräns, Antipyrin und Coffein im Verhältnis von rund 10:1 sind, während die Zitronensäure nach ihren Mengenverhältnissen nur zugehöriger Nebenbestandteil des Migräns darstellt.

Wenn wir daher die Vorgänge bei der Darstellung des Migräns phasentheoretisch überschauen wollen, beziehungsweise feststellen wollen, ob das Migrän der Hauptache nach ein Gemenge ist, wird uns hier in erster Linie das Studium des Dreistoffsystems

Antipyrin-Coffein-Wasser

schonungsbewußt als Führer dienen können.

¹ Siehe: Schulz, Pharm. Chemie, II, 3, 267, Hirschberg, Wiener Verlag, 1912.

² Siehe: Schulz, Pharm. Chemie, II, 1922, Wiener Verlag, 1911.

Das

Gemi
1 Teil
Masse
des T

89.4°

setzung
sagen
Coffe
säure
des M

gräni
stelle
ist, v

aufsc

Ch

Das ternäre System Antipyrin-Coffein-Wasser

Ein Beitrag zur Kenntnis des Migränins

Von

Robert Kremann und Emmerich Janetzky

Aus dem phys.-chem. Institut der Universität in Graz

(Mit 19 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1923)

I. Einleitung.

Die Herstellung des Migränins erfolgt durch Anrühren eines Gemisches von ungefähr 90 Teilen Antipyrin, 9 Teilen Coffein und 1 Teil Zitronensäure mit 8 Teilen Wasser, Erwärmen der gesamten Masse auf dem Wasserbade bis zur Trockene und Pulverisieren des Trockenrückstandes.¹

Nach J. J. Hoffmann stellt das Migränin ein Gemenge von 89.4% Antipyrin, 8.2% Coffein und 0.56% Zitronensäure dar.²

Unter Berücksichtigung von Schwankungen in der Zusammensetzung je nach der Fabrikationsmethode dürfen wir aber immerhin sagen, daß die Hauptbestandteile des Migränins Antipyrin und Coffein im Verhältnis von rund 10:1 sind, während die Zitronensäure nach ihren Mengenverhältnissen nur einen Nebenbestandteil des Migränins darstellt.

Wenn wir daher die Vorgänge bei der Darstellung des Migränins phasentheoretisch übersehen wollen, beziehungsweise feststellen wollen, ob das Migränin der Hauptsache nach ein Gemenge ist, wird uns hier in erster Linie das Studium des Dreistoffsystems:

Antipyrin-Coffein-Wasser

aufschlußgebend als Führer dienen können.

¹ Siehe: Scholz, Pharm. Chemie. II, 5, 397, Heidelberg, Winters Verlag, 1912.

² Siehe: Schmitt, Pharm. Chemie. II, 1522, Viewegs Verlag, 1911.

Wir haben daher das genannte Dreistoffsystem insoweit ausgearbeitet, als der Dampfdruck der Dreistoffmischungen den Atmosphärendruck nicht oder nur unwesentlich überstieg, also ungefähr bis zu den Isothermen von 100° .

Experimenteller Teil.

Die Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen fest — flüssig erfolgte auf thermischem Wege durch Beobachtung der Temperaturen des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle, beziehungsweise der Knick-, beziehungsweise Haltpunkte auf Zeitabkühlungs-

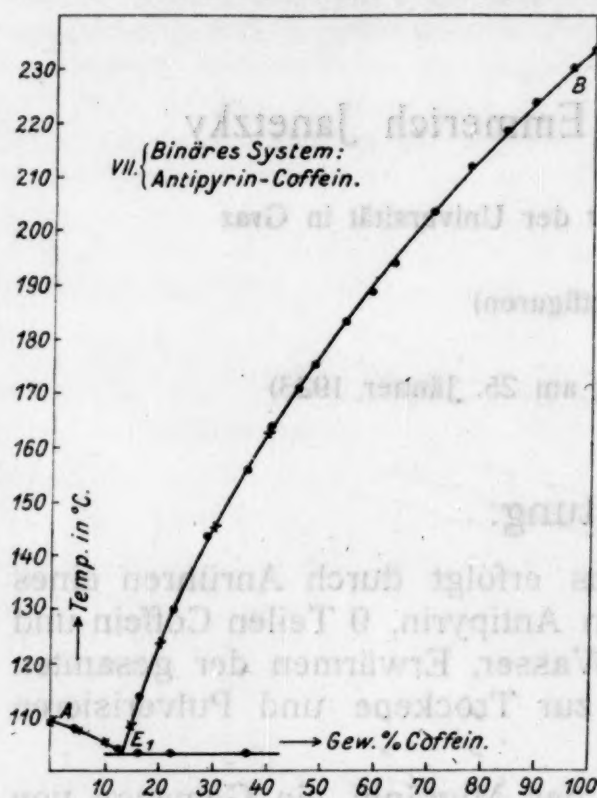


Fig. 1.

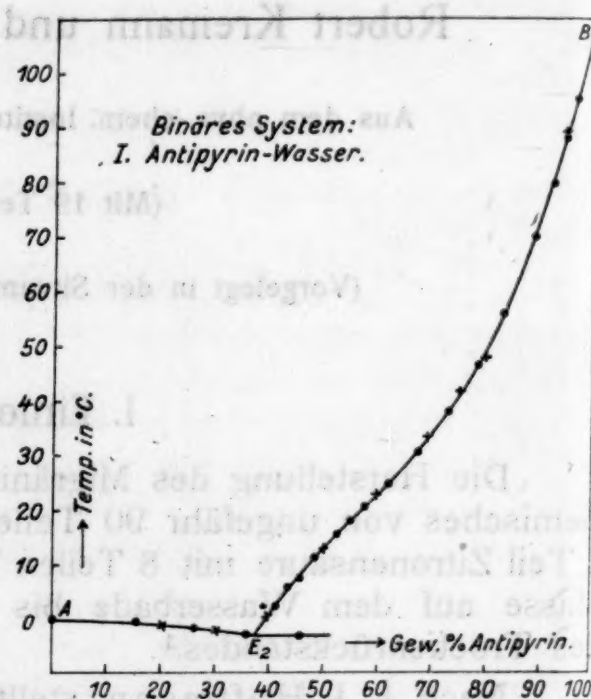


Fig. 2.

kurven bei den einzelnen durch Ein-, beziehungsweise Zuwäge der Teilstoffe analytisch wohldefinierten binären, beziehungsweise ternären Mischungen.

Da bei jeder einzelnen Bestimmung mit einem größeren oder geringeren Wasserverlust zu rechnen ist, wurde dieser durch Nachwägen des gesamten Gefäßes mit Thermometer und Rührer nach jeder einzelnen Bestimmung ermittelt. Bei den binären Systemen Wasser-Coffein, beziehungsweise Wasser-Antipyrin sowie den ternären Systemen, bei denen jeweils zu einer konstant zusammengesetzten Mischung von Coffein und Antipyrin steigende Mengen Wasser zugegeben wurden (Serie A), wurde der Wasserverlust jeweils als Korrektur von der zugegebenen Menge Wasser in Abzug gebracht.

Bei den Versuchsreihen (Serie B) mit ternären Mischungen, bei denen jeweils das Verhältnis von Antipyrin-Wasser konstant bleiben und der Coffeingehalt steigen sollte, wurde nach jedem Versuch der durch Wägung festgestellte Wasserverlust durch ent-

weit aus-
n Atmo-
ungefähr
sprechende Zugabe wieder gedeckt, wodurch erzielt wurde, daß
das Verhältnis Antipyrin-Wasser innerhalb jeder Versuchsreihe
praktisch konstant blieb.

Die Versuchsergebnisse mit dem binären System

Antipyrin-Coffein

sind in Tabelle I wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Als Coffein kam ein bei 100° entwässertes Coffeinhydrat, also
ein wasserfreies Material in Verwendung. Die der Tabelle I ent-
sprechenden Punkte sind als in Fig. 1 eingezeichnet. Die mit +
eingezeichneten Punkte entstammen den Anfangswerten der Ver-
suchsreihen der Serie A, wenn bei diesen der Wassergehalt 0 betrug.

Man sieht aus Fig. 1, daß also Antipyrin und Coffein keinerlei
Verbindungen im festen Zustand geben, sondern nur ein einfaches
Eutektikum E_1 , und zwar bei 103° und einer Zusammensetzung
der Schmelze von 13% Antipyrin und 87% Coffein. Diesem System
sei zwecks späterer Erörterungen die Ordnungszahl VII erteilt.

Die experimentellen Versuchsdaten mit dem System

Antipyrin-Wasser

sind in Tabelle II wiedergegeben.

Wie man in Fig. 2 sieht, weist die Löslichkeit des Antipyrins
 E_2B bei der graphischen Darstellung nach Gewichtsbrüchen einen
Wendepunkt auf.

Ihr Schnittpunkt mit der Eiskurve AE_2 , das Eutektikum E_2
von Eis und Antipyrin liegt bei -3.3° und bei 37.5 Gewichts-
prozenten Antipyrin.

Andere Bodenkörper (Hydrate) als die Komponenten liegen
in diesem System in festem Zustande nicht vor.

Diesem System sei die Ordnungszahl I zugeteilt.

Wie aus der graphischen Darstellung der in Tabelle III wieder-
gegebenen Versuchsdaten mit dem binären System

Wasser-Coffein

in Fig. 3 (Seite 5) ersichtlich ist, endet die Eiskurve AE_3 im
Eutektikum E_3 mit Coffeinhydrat¹ bereits bei einem Gehalt von
rund 4 Gewichtsprozent Coffein und -0.4° . Vom Eutektikum
steigt die Löslichkeitslinie des Coffeinhydrats E_3D zunächst sehr
steil, dann weniger steil an. Bei einem Gehalt von 31% Coffein
und 61° zeigt die Löslichkeitslinie einen scharfen Knick, indem bei

Tabelle I.

Binäres System: Antipyrin-Coffein. VII.

a) Menge: Antipyrin 3.000 g. Zusatz von Coffein.

Gewichtsprozent Coffein	0.0	4.7	11.8	16.0	22.0
Temp. der primären Krystallisation ...	109.0	108.0	106.0 ¹	114.0 ¹	130.0 ¹
Gewichtsprozent Coffein	28.5	35.7	40.6	44.8	48.3
Temp. der primären Krystallisation ...	143.5	156.0 ¹	164.0	170.5	175.0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 103.0° .

¹ Coffein + 1 Mol H_2O .

b) Menge: Coffein 3·000 g. Zusatz von Antipyrin.

Gewichtsprozent Coffein	100·0	96·5	89·0	83·7	77·0
Temp. der primären Krystallisation ...	233·5	230·0	224·0	218·5	212·0
Gewichtsprozent Coffein	70·1	63·2	57·9	53·8	48·6
Temp. der primären Krystallisation ...	204·0	194·0	189·0	183·0	175·0

Tabelle II.

Binäres System: Antipyrin-Wasser.

a) Menge: Antipyrin 4·0 g. Zusatz von Wasser.

Gewichtsprozent Antipyrin	100·0	96·1	94·7	88·5	83·0	78·1
Temp. der primären Krystallisation .	109·0	95·0	88·0	70·0	56·0	46·5
Gewichtsprozent Antipyrin	72·5	67·0	61·9	57·3	52·6	43·6
Temp. der primären Krystallisation .	38·0	30·4	24·9	20·2	15·5	6·1
Gewichtsprozent Antipyrin	41·2	39·1				
Temp. der primären Krystallisation ..	2·5	0·0				

b) Menge: Wasser 10·00 g. Zusatz von Antipyrin.

Gewichtsprozent Antipyrin	0·0	16·7	26·2	35·4	45·5
Temp. der primären Krystallisation ...	0·0	— 0·9	— 1·7	— 2·8	+ 7·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 3·3°.

c) Menge: Wasser 5·00 g. Zusatz von Antipyrin.

Gewichtsprozent Antipyrin	47·8	54·8
Temp. der primären Krystallisation ...	+ 11·0	+ 18·0

Tabelle III.

Binäres System: Wasser-Coffein (Schnitt XIV).

a) Einzelversuche.

Gewichtsprozent Coffein	0·0	7·2	9·6	15·0	20·0	
Temp. der primären Krystallisation ...	0·0	32·5	40·5	49·5	54·5	
Gewichtsprozent Coffein	25·0	30·4	35·5	40·0	45·6	59·0
Temp. der primären Krystallisation...	58·5	61·0	67·2	73·0	81·5	100·0

b) Menge: Wasser 10·00 g.

Gewichtsprozent Coffein	Temperatur der primären Krystallisation	Bodenkörper der primären Krystallisation
0·0	0·0	Eis
0·5	— 0·2	"
1·9	— 0·30	"
2·1	— 1	— 1
3·1	— 1	— 1
4·5	13·0	Coffeinhydrat
5·4	— 2	"

¹ Die Temperatur der primären Krystallisation von Eis läßt sich, da sie sehr nahe der sekundären eutektischen Krystallisation liegt, nicht genau von dieser getrennt beobachten. Die eutektische Krystallisation erfolgt bei — 0·4°.

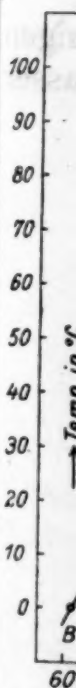
² Die primäre Krystallisation wurde nicht weiter beobachtet, da die Wasserverluste beim Lösen die erlaubte Grenze überschreiten. Die eutektische Krystallisation wurde hier gleichfalls bei — 0·4° beobachtet.

hö
wie
Kn
un
Wä
die
heb
lung
tur
lich
Sys

kan
Unt
Ant
Co
95·
5·0

weis

weis
stuf
zusa
eine



V, V

höheren Temperaturen und Coffeingehalten die Löslichkeitskurve wieder steiler und fast gradlinig ansteigt DB . Wir möchten diesen Knickpunkt D als den Umwandlungspunkt des Coffeinhydrates und wasserfreien Coffein ansprechen. Die Wärmetönung sowie die Geschwindigkeit dieser Umwandlung scheint jedoch nicht erheblich zu sein, da sich auf den Zeitabstücklungskurven ein dieser Umwandlungstemperatur entsprechender Haltpunkt nur undeutlich beobachten ließ. Als Ordnungszahl dieses Systems sei XIV festgesetzt.

Von den ternären Mischungen der Serie A kamen der Reihe nach Versuchsserien zur Untersuchung, in denen das Verhältnis Antipyrin

Coffein jeweils konstant war und

$\frac{95.0}{5.0}$, beziehungsweise $\frac{90}{10}$, beziehungsweise $\frac{85}{15}$, beziehungsweise $\frac{80}{20}$, beziehungsweise $\frac{70}{30}$, beziehungsweise $\frac{60}{40}$ betrug, und durch entsprechenden,

stufenweisen Wasserzusatz das Verhältnis der jeweils konstant zusammengesetzten binären Mischung von Antipyrin und Coffein einerseits, von Wasser anderseits wechselte.

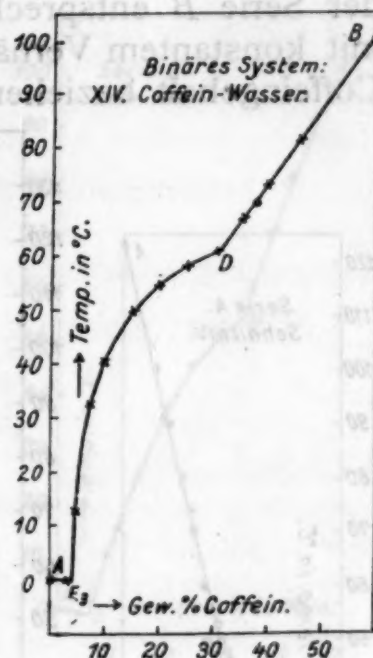


Fig. 3.

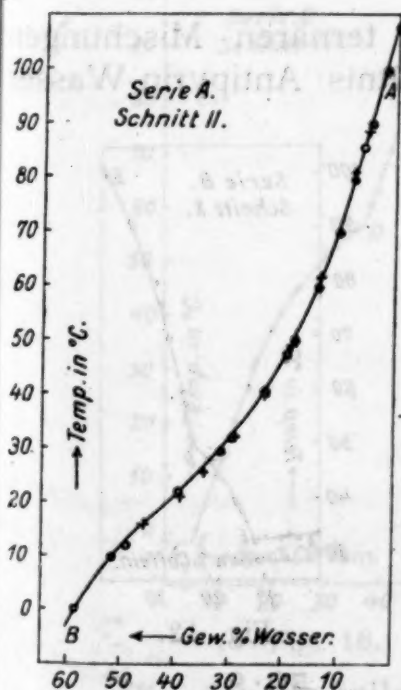


Fig. 4.

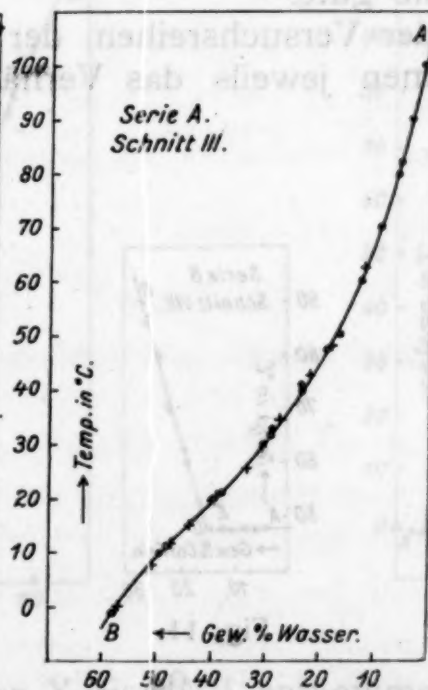


Fig. 5.

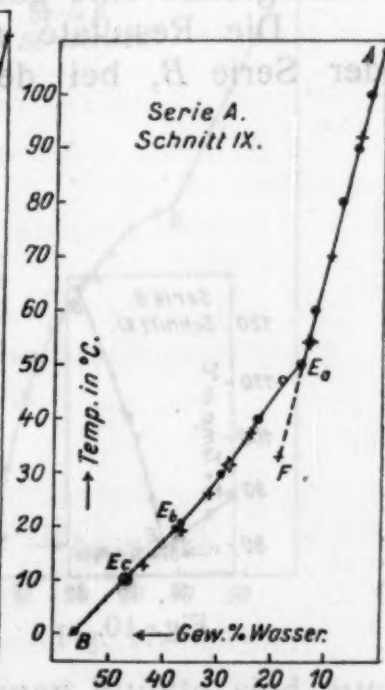


Fig. 6.

Die diesbezüglichen Versuchsdaten, als Schnitte II, III, IX, IV, V, VI gekennzeichnet, sind in den Tabellen IV bis IX wiedergegeben,

die in den Fig. 4 bis 9 auf Grund der mit + bezeichneten Punkte ihre graphische Darstellung finden.

Die mit o bezeichneten Punkte entsprechen jeweils den Durchschneidungen mit den Raumschnitten, wie sie den Versuchsreihen der Serie B entsprechen, die, wie erwähnt, sich auf Mischungen mit konstantem Verhältnis von Antipyrin und Wasser bei steigendem Coffeingehalt beziehen und aus diesen abgeleitet wurden.

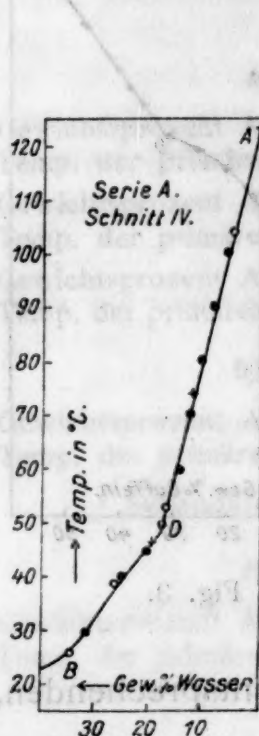


Fig. 7.

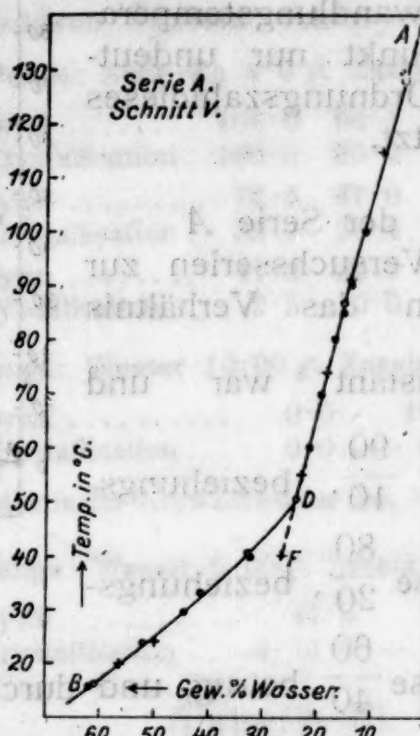


Fig. 8.

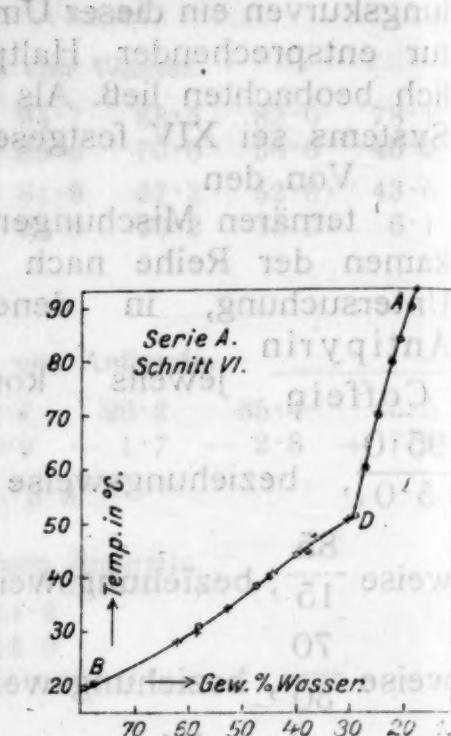


Fig. 9.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung beider innerhalb der Fehlergrenze eine ganz gute.

Die Resultate der Versuchsreihen der ternären Mischungen der Serie B, bei denen jeweils das Verhältnis Antipyrin-Wasser

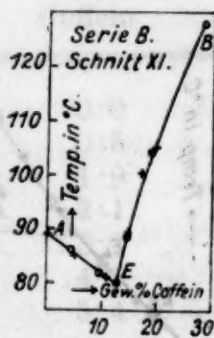


Fig. 10.

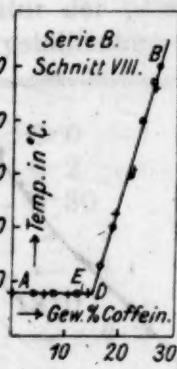


Fig. 11.

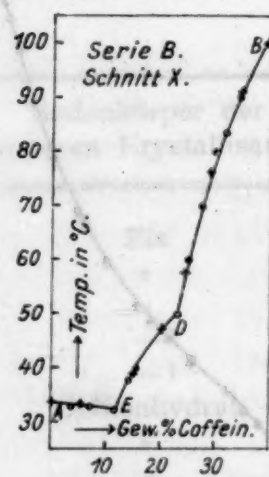


Fig. 12.

konstant war und der Reihe nach $\frac{94}{6}$ (Schnitt XI), $\frac{79 \cdot 8}{20 \cdot 2}$ (Schnitt VIII), $\frac{69 \cdot 2}{30 \cdot 8}$ (Schnitt X), $\frac{59 \cdot 6}{40 \cdot 4}$ (Schnitt XII), $\frac{49 \cdot 7}{50 \cdot 3}$ (Schnitt XIII), $\frac{39 \cdot 5}{60 \cdot 5}$

(Schnitt XV), $\frac{70 \cdot 4}{29 \cdot 6}$ (Schnitt XVI) und $\frac{85}{15}$ (Schnitt XVII) betrug, sind in den Tabellen X bis XVII wiedergegeben und in den Figuren 10 bis 17 graphisch dargestellt.

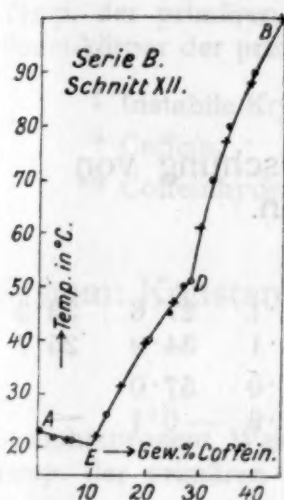


Fig. 13.

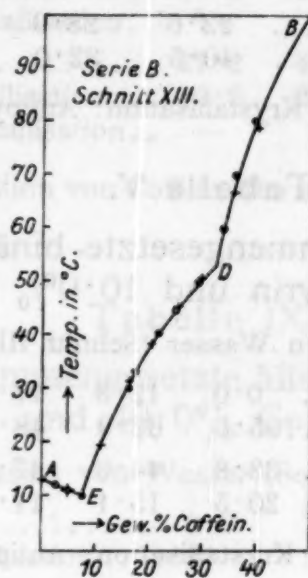


Fig. 14.

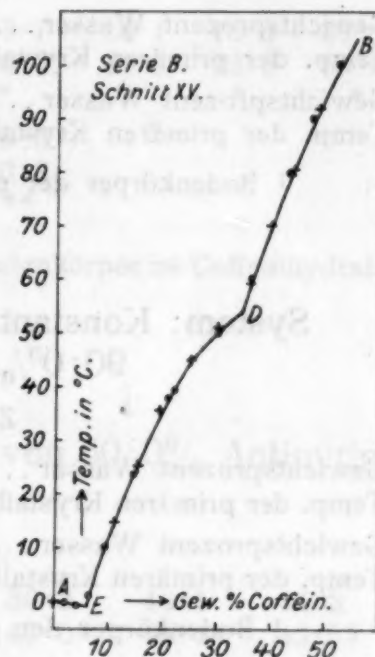


Fig. 15.

Diese Figuren stellen also in analoger Weise wie früher die Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig von ternären Mischungen, bestehend aus jeweils konstant zusammengesetzten binären Mischungen von Wasser und Antipyrin einerseits, Coffein andererseits, dar.

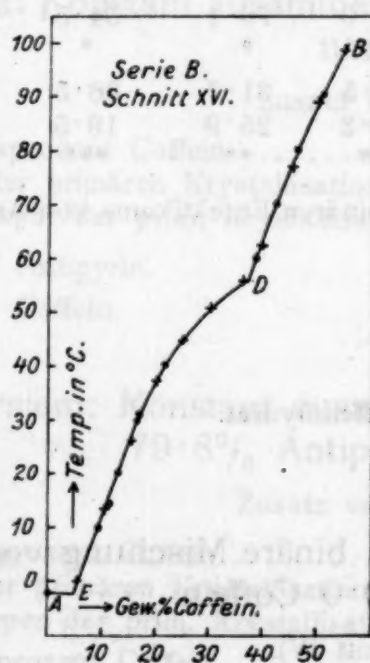


Fig. 16.

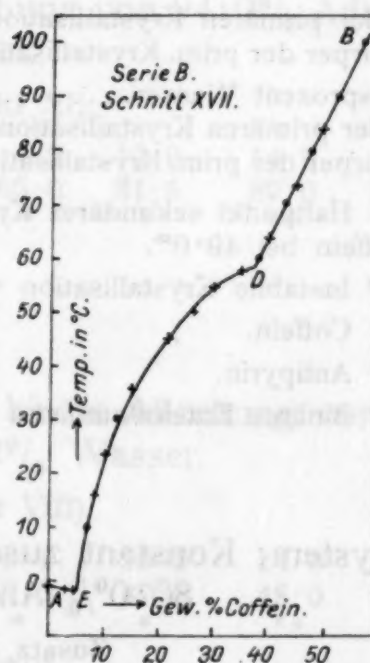


Fig. 17.

Die den Tabellen X bis XVII entnommenen Punkte sind auch hier mit +, die aus den Durchschnidungspunkten mit den Raumschnitten der Versuchsreihen der Serie A, auf Grund der Figuren 4 bis 9 abgeleiteten Punkte, mit ° eingetragen.

Tabelle IV.

System: Konstant zusammengesetzte binäre Mischung von
95·00% Antipyrin und 5·00% Coffein.

Zusatz von Wasser (Schnitt II).

Gewichtsprozent Wasser	0·0	4·7	7·5	13·6	19·2
Temp. der primären Krystallisation ¹ ..	107·7	89·0	81·0	62·0	49·0
Gewichtsprozent Wasser	23·6	28·9	34·7	38·5	45·4
Temp. der primären Krystallisation ¹ ..	40·5	32·0	25·5	21·5	16·0

¹ Bodenkörper der primären Krystallisation: Antipyrin.

Tabelle V.

System: Konstant zusammengesetzte binäre Mischung von
90·00% Antipyrin und 10·00% Coffein.

Zusatz von Wasser (Schnitt III).

Gewichtsprozent Wasser	0·0	12·3	17·7	22·1	27·6	33·3
Temp. der primären Krystallisation ..	105·5	62·9	48·1	43·1	34·9	25·7
Gewichtsprozent Wasser	38·8	44·0	47·5	51·0	57·0	
Temp. der primären Krystallisation ¹ ..	20·5	15·1	11·4	7·9	— 0·1	

¹ Bodenkörper der primären Krystallisation: Antipyrin.

Tabelle VI.

System: Konstant zusammengesetzte Mischung von 85·00% Antipyrin
und 15·00% Coffein.

Zusatz von Wasser (Schnitt IX).

Gewichtsprozent Wasser	0·0	4·3	8·8	13·0	18·4
Temp. der primären Krystallisation ...	108·0	92·0	70·1	54·5 ¹	32·8 ²
Bodenkörper der prim. Krystallisation ..	*	*	*	*	*
Gewichtsprozent Wasser	23·4	27·5	31·7	36·5	43·5
Temp. der primären Krystallisation	37·4	32·2	25·9	19·5	13·0
Bodenkörper der prim. Krystallisation ..	**	**	**	***	***

¹ Haltpunkt sekundärer Krystallisation des binären Eutektikums von Antipyrin und Coffein bei 49·0°.

² Instabile Krystallisation von Coffein.

* Coffein.

** Antipyrin.

*** Binäres Eutektikum von Antipyrin und Coffeinhydrat.

Tabelle VII.

System: Konstant zusammengesetzte binäre Mischung von
80·00% Antipyrin und 20·0 Coffein.

Zusatz von Wasser (Schnitt IV).

Gewichtsprozent Wasser	0·0	12·6	20·2
Temp. der primären Krystallisation	123·4	74·1	46·2
Bodenkörper der prim. Krystallisation	*	*	**

* Coffein.

** Coffeinhydrat.

Tabelle VIII.

System: Konstant zusammengesetzte Mischung von 70·0% Antipyrin und 30·0% Coffein.

Zusatz von Wasser (Schnitt V).

19·2	Gewichtsprozent Wasser	0·0	4·6	8·7	14·1	18·5	23·1
49·0	Temp. der primären Krystallisation....	145·1	129·0	115·0	91·3	73·9	55·0
45·4	Bodenkörper der prim. Krystallisation..	*	*	*	*	*	*
16·0	Gewichtsprozent Wasser	27·2	49·9	56·5			
	Temp. der primären Krystallisation...	40·5	24·2	20·2			
	Bodenkörper der prim. Krystallisation..	—	**	**			

1 Instabile Krystallisation von Coffein. Der stabile Bodenkörper ist Coffeinhydrat.

* Coffein.

** Coffeinhydrat.

Tabelle IX.

System: Konstant zusammengesetzte Mischung von 60·0% Antipyrin und 40·0% Coffein.

Zusatz von Wasser (Schnitt VI).

	Gewichtsprozent Wasser	0·0	30·7	36·3	40·1	44·3
	Temp. der primären Krystallisation...	163 ¹	50·5 ²	47·0 ²	44·4 ²	40·5 ²
	Gewichtsprozent Wasser	52·3	58·3	62·6		
	Temp. der primären Krystallisation...	34·2 ²	29·3 ²	28·0 ²		

1 Bodenkörper der prim. Krystallisation; Coffein.

2 „ „ „ „ „ Coffeinhydrat.

Tabelle X.

System: Konstant zusammengesetzte Mischung von 94·0% Antipyrin und 6·0% Wasser.

Zusatz von Coffein (Schnitt XI).

	Gewichtsprozent Coffein	0·0	4·9	10·9	14·9	19·18
	Temp. der primären Krystallisation.....	89·0	85·0	81·5	89·0	105·0
	Bodenkörper der prim. Krystallisation....	*	*	*	**	**

* Antipyrin.

** Coffein.

Tabelle XI.

System: Konstant zusammengesetzte binäre Mischung von 79·8% Antipyrin und 20·2% Wasser.

Zusatz von Coffein (Schnitt VIII).

	Gewichtsprozent Coffein	0·0	6·1	10·3	14·0	18·7
	Temp. der primären Krystallisation.....	48	47·5	47·5	48·0	62·5
	Bodenkörper der prim. Krystallisation...	*	*	*	**	***
	Gewichtsprozent Coffein	22·2	26·0			
	Temp. der primären Krystallisation.....	71·0	86·0			
	Bodenkörper der prim. Krystallisation...	***	***			

* Antipyrin.

** Coffeinhydrat.

*** Coffein.

Tabelle XII.

System: Konstant zusammengesetzte Mischung (binär) von
69·2% Antipyrin und 30·8% Wasser.

Zusatz von Coffein (Schnitt X).

Gewichtsprozent Coffein	0·0	5·1	10·9	15·2	19·9
Temp. der primären Krystallisation	33·5	33·0	32·5	39·0	47·0
Bodenkörper der prim. Krystallisation...	*	*	*	**	**
Gewichtsprozent Coffein	24·6	29·0	34·4		
Temp. der primären Krystallisation	57·6	76·0	91·0		
Bodenkörper der prim. Krystallisation...	***	***	***		

* Antipyrin.

** Coffeinhydrat.

*** Coffein.

Tabelle XIII.

System: Konstant zusammengesetzte Mischung von 59·6% Antipyrin
und 40·4% Wasser.

Zusatz von Coffein (Schnitt XII).

Gewichtsprozent Coffein	0·0	5·7	11·1	15·6	19·9
Temp. der primären Krystallisation...	23·2	21·5	22·0	31·5	39·5
Bodenkörper der prim. Krystallisation..	*	*	**	**	**
Gewichtsprozent Coffein	25·0	30·0	34·8	39·6	45·2
Temp. der primären Krystallisation...	47·0	61·2	77·0	88·0	100·0
Bodenkörper der prim. Krystallisation..	**	***	***	***	***

* Antipyrin.

** Coffeinhydrat.

*** Coffein.

Tabelle XIV.

System: Konstant zusammengesetzte binäre Mischung von
49·7% Antipyrin und 50·3% Wasser.

Zusatz von Coffein (Schnitt XIII).

Gewichtsprozent Coffein	0·0	5·1	10·8	16·4	20·2
Temp. der primären Krystallisation...	13·0	11·0	19·2	31·5	38·5
Bodenkörper der prim. Krystallisation..	*	*	**	**	**
Gewichtsprozent Coffein	25·2	29·8	35·8	40·0	
Temp. der primären Krystallisation...	45·2	50·5	66·5	78·5	
Bodenkörper der prim. Krystallisation..	**	**	***	***	

* Antipyrin.

** Coffeinhydrat.

*** Coffein.

Tabelle XV.

System: Konstant zusammengesetzte Mischung von 39·5% Antipyrin
und 60·5% Wasser.

Zusatz von Coffein (Schnitt XV).

Gewichtsprozent Coffein	0·0	5·6	11·0	15·3	19·2	24·9
Temp. der primären Krystallisation...	0·0	—0·31	14·5	25·0	35·5	45·3
Bodenkörper der prim. Krystallisation..	*	*	**	**	**	**

¹ Krystallisation des ternären Eutektikums bei — 4·0°.

* Antipyrin.

** Coffeinhydrat.

Gewichtsprozent Coffein	30.0	36.2	39.8	44.0	48.3
Temp. der primären Krystallisation	51.0	59.2	70.0	80.5	91.5
Bodenkörper der prim. Krystallisation	**	***	***	***	***

** Coffeinhydrat.

*** Coffein.

Tabelle XVI.

System: Konstant zusammengesetzte binäre Mischung von
15.0% Antipyrin und 85.0% Wasser.

Zusatz von Coffein (Schnitt XVII).

Gewichtsprozent Coffein	0.0	2.8	4.7	7.8	9.9	15.1
Temp. der primären Krystallisation ..	— 1	— 1.5	— 1.8	16.0	23.5	35.6
Bodenkörper der prim. Krystallisation ..	*	*	*	**	**	**

Gewichtsprozent Coffein	21.8	26.6	29.8	35.4	40.2	45.1	50.3
Temp. der primären Krystallisation ..	45.0	50.5	54.5	58.0	64.0	73.5	84.0
Bodenkörper der prim. Krystallisation ..	**	**	**	**	***	***	***

* Eis.

** Coffeinhydrat.

*** Coffein.

Tabelle XVII.

System: Konstant zusammengesetzte binäre Mischung von
29.6% Antipyrin und 70.4% Wasser.

Zusatz von Coffein (Schnitt XVI).

Gewichtsprozent Coffein	0.00	6.0	11.00	15.5	19.8	24.8
Temp. der primären Krystallisation ..	— 2.0	0.0	13.0	26.0	37.0	44.5
Bodenkörper der prim. Krystallisation ..	*	**	**	**	**	**

Gewichtsprozent Coffein	30.2	35.7	39.5	45.0	49.8	54.6
Temp. der primären Krystallisation ..	51.0	56.0	62.5	77.0	89.0	99.0
Bodenkörper der prim. Krystallisation ..	**	**	***	***	***	***

* Eis.

** Coffeinhydrat.

*** Coffein.

Aus diesen Figuren 4 bis 17, die Vertikalschnitten durch das ternäre Raummodell entsprechen, läßt sich in bekannter Weise dessen Vertikalprojektion in Fig. 18 wiedergeben.

Bei Konstruktion der Isothermenlinien wurden die in den Fig. 4 bis 17 mit • markierten Punkte zugrunde gelegt.

Die Geraden XIV—II, III, IX, IV, V, VI stellen den geometrischen Ort der Konzentrationen der Mischungen verschiedenen jeweils konstanten Verhältnisses Antipyrin/Coffein bei steigendem Wassergehalt dar, wie sie den Versuchsreihen der Serie A entsprechen, die Geraden VII—XI, VIII, X, XII, XIII, XV, XVI, XVII entsprechen dem geometrischen Ort der Konzentrationen der Mischungen konstanten Verhältnisses Antipyrin/Wasser bei steigendem Coffeingehalt, gemäß den Versuchsdaten, respektive Reihen der Serie B, die Dreieckseiten:

- I—XIV dem binären System Antipyrin-Wasser;
 I—VII dem binären System Antipyrin-Coffein;
 XIX—VII dem binären System Coffein—Wasser.

Aus den Schnittpunkten der Isothermen einerseits, den Schnittpunkten, beziehungsweise Knickpunkten in den Schnitten in den Fig. 1—17, läßt sich leicht der Verlauf der binären eutektischen Kurven, sowie der Umwandlungskurve von Coffein/Coffeinhydrat in den Dreistoffmischungen ableiten. Die Umwandlungskurve $D_1 D_3$,

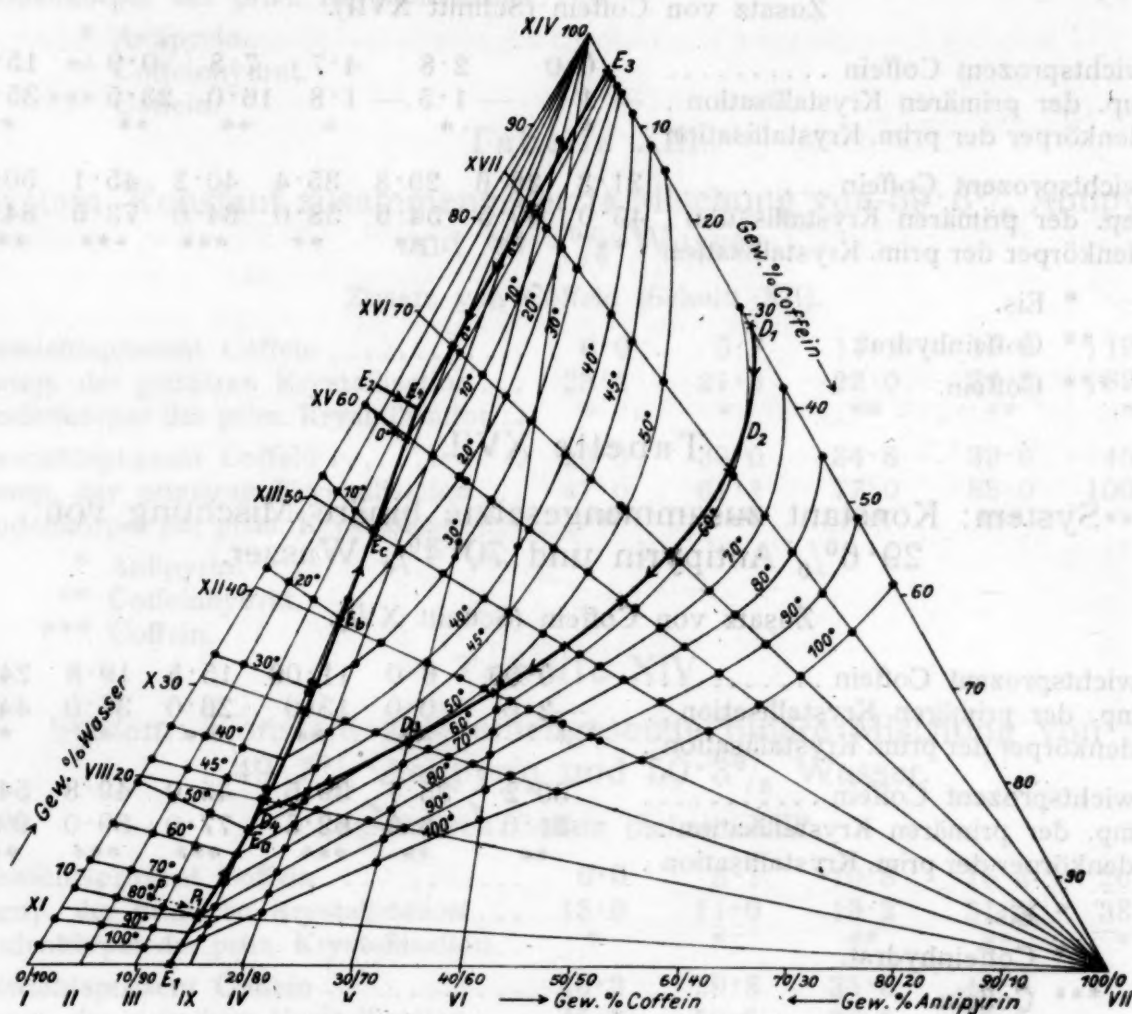


Fig. 18.

die unter stetigem Temperaturabfall im Punkte D_2 die Isotherme von 60° , im Punkte D_3 die Isotherme von 50° schneidet, findet im nonvarianten Punkte D_4 in der binären eutektischen Kurve mit Antipyrin ihren natürlichen Abschluß.

Auf der binären eutektischen Kurve mit Antipyrin $E_1 D_4 E_4$ liegen längs E_1 bis D_4 Antipyrin und wasserfreies Coffein, von D_4 bis E_4 Antipyrin und Coffeinhydrat als Bodenkörper vor.

Der natürliche Endpunkt dieser Kurve E_4 , das ternäre Eutektikum zwischen Antipyrin, Coffeinhydrat und Eis, ergibt sich aus dem Schnittpunkt der genannten Kurve $E_1 D_4 E_4$ mit der binären eutektischen Kurve zwischen Eis und Coffeinhydrat $E_3 E_4$.

und entspricht einem Gehalt von 60% Wasser, 35% Antipyrin und 5% Coffein und einer Temperatur von -4.0° .

Durch Verbindung des ternären Eutektikums E_4 mit dem naheliegenden binären Eutektikum E_3 zwischen Antipyrin und Eis läßt sich die dritte binäre eutektische Kurve zwischen Eis und Antipyrin $E_2 E_4$ festlegen.

Um den Temperaturabfall der eutektischen Kurven $E_1 E_4$, beziehungsweise $E_4 E_3$ sowie der Umwandlungskurve übersichtlich darzustellen, haben wir den Verlauf dieser Kurven auf einem ebenen t, x -Koordinatensystem in Fig. 19 graphisch dargestellt. Fig. 19 stellt also eine Projektion des Raummodelles von der reinen Coffein entsprechenden Kante in die dem binären System Antipyrin-Wasser entsprechenden Seitenfläche des Raummodelles dar, d. h. die Konzentrationsachse entspricht dem jeweiligen Verhältnis Antipyrin-Wasser.

Aus der analogen Bezeichnung der einzelnen Punkte der Fig. 19 ist ihre Bedeutung nach den obigen Ausführungen sofort klar.

Die binäre Eis-Coffeinhydratkurve $E_3 E_4$ verläuft entsprechend der Darstellung nach Gewichtsprozenten wenig abfallend mit der Temperatur.

Die binäre eutektische Kurve von Antipyrin und Coffein $E_1 D_4$ fällt mit steigendem Wassergehalt zunächst rasch, später weniger rasch ab.

Etwas geringer ist anfänglich der Temperaturfall längs der binären eutektischen Kurve Antipyrin-Coffeinhydrat $D_4 E_4$, die jedoch einen leichten Wendepunkt aufweist, so daß nahe vom ternären Eutektikum E_4 ein etwas stärkerer Temperaturfall einsetzt.

Die Umwandlungskurve $D_1 D_2 D_3 D_4$ verläuft, wie Fig. 19 es zeigt, mit steigendem Antipyringehalt unter verhältnismäßig geringen, jedoch ziemlich stetigem Temperaturfall vom binären Umwandlungspunkt D_1 zu ihrer Einmündung den nonvarianten Gleichgewichtspunkt D_4 , der einer Temperatur von rund 47° und einer Zusammensetzung der Schmelze von: 16% Wasser, 13% Coffein und 71% Antipyrin entspricht.¹

¹ Die verhältnismäßig geringe Depression, die der binäre Umwandlungspunkt D_1 bei steigendem Antipyrinzusatz erfährt, zeigt, daß diese Umwandlung von relativ geringer Wärmetönung begleitet ist, und macht verständlich, weshalb auf den Zeitabkühlungskurven, die dieser Umwandlung entsprechenden Halt-, beziehungsweise Knickpunkte nur so undeutlich zum Ausdruck kommen, abgesehen von der gleichsinnig wirkenden langsamen Bildungsgeschwindigkeit des Hydrates.

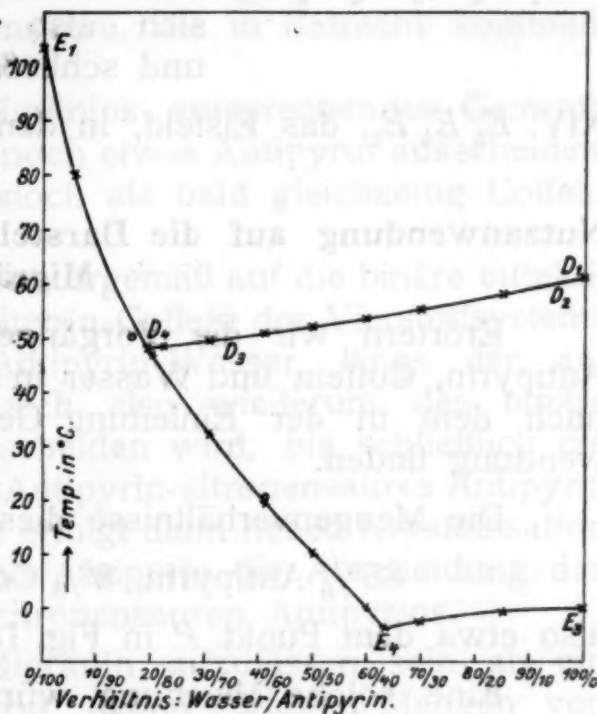


Fig. 19.

Wie man aus der Vertikalprojektion des Raummodelles sieht, teilen die diskutierten vier Kurven univarianter Gleichgewichte, die durch die sechs nonvarianten Gleichgewichtspunkte E_1, E_2, E_3, E_4, D_1 und D_4 begrenzt werden, die folgenden vier Felder divarianter Gleichgewichte ab:

- I. $E_2 E_4 D_4 E_1$, das Existenzfeld des Antipyrins, in dem sich primär Antipyrin abscheidet.
- VII. $E_1 D_4 D_3 D_2 D_1$, das Existenzfeld des wasserfreien Coffeins, in dem sich primär wasserfreies Coffein primär abscheidet.
- $D_1 D_2 D_3 D_4 E_4 E_3$, das Existenzfeld des Coffeinhydrats, in dem sich also primär Coffeinhydrat abscheidet, und schließlich
- XIV. $E_3 E_4 E_2$, das Eisfeld, in dem sich primär Eis abscheidet.

Nutzanwendung auf die Darstellung und Charakterisierung des Migränins.

Erörtern wir die Vorgänge, die sich abspielen, wenn wir Antipyrin, Coffein und Wasser in den Mengenverhältnissen, wie sie nach dem in der Einleitung Gesagten bei der Darstellung Verwendung finden.

Die Mengenverhältnisse dieser drei Stoffe würden rund etwa 85% Antipyrin, 8% Coffein und 7% Wasser, also etwa dem Punkt P in Fig. 18 entsprechen:

Eine solche Mischung würde also, im Antipyrinfeld liegend, bei etwa 78° primär Antipyrin ausscheiden. Bei isothermer Eindampfung auf dem Wasserbade würde unter Wasserverlust und Abscheidung von Antipyrin die Lösung coffeinreicher, hierbei etwa der gestrichelt gezeichneten Krystallisationsbahn PP_1 folgend, bis im Punkte P_1 bei einem Gehalt von etwa

81·5% Antipyrin, 13% Coffein und 5·5% Wasser

die eutektische Kurve $E_1 D_4 E_4$ erreicht wird; d. h. es scheidet sich von nun ab unter Wasserverlust das eutektische Gemenge von Antipyrin und Coffein ab.

Die trockene Mischung stellt demgemäß chemisch ein Gemenge von Antipyrin und Coffein dar, strukturell besteht sie der Hauptsache nach aus dem Eutektikum von Antipyrin und Coffein, als den einen Bestandteil, in dem kleinere Mengen der primär abgeschiedenen Antipyrinkrystalle eingebettet sein werden.

Diese Überlegungen lassen sich ohneweiters auf die Migränindarstellung als solche sinngemäß übertragen, bei der gegenüber dem besprochenen Falle ein Unterschied nur insofern vorliegt,

daß geradezu als »Verunreinigung«, wenn man so sagen darf, etwas Zitronensäure beigelegt ist.

Denn deren Menge macht in bezug auf den Antipyringehalt ungefähr nur ein Prozent aus. Hiermit befinden wir uns in einem Vierstoffsystem. Die Wirkung des kleinen Zitronensäurezusatzes ist etwa die folgende:

Die geringe Menge Zitronensäure verbraucht zweifelsohne der Hauptsache nach die ihr äquivalente Menge Antipyrin unter Bildung von zitronensaurem Antipyrin.¹

Hierdurch wird einmal Punkt *P* eine Verschiebung nach einer tieferen Temperatur und näher an die binäre eutektische Kurve $E_1 E_4$ von Antipyrin und Coffein erfahren, die jedoch im Hinblick auf die geringen Mengen Zitronensäure, die in Betracht kommen, kaum erheblich sein wird.

Ein der Darstellung des Migränins entsprechendes Gemisch wird demgemäß primär gleichfalls noch etwas Antipyrin ausscheiden, bei isothermer Einengung sich jedoch als bald gleichzeitig Coffein abzuscheiden beginnen.

Hierbei gelangt die Lösung naturgemäß auf die binäre eutektische Fläche des Eutektikums Antipyrin-Coffein des Vierstoffsystems Antipyrin-Coffein-zitronensaures Antipyrin-Wasser, längs der auf bestimmter Krystallisationsbahn sich also wiederum das binäre Eutektikum Coffein-Antipyrin ausscheiden wird, bis schließlich die ternäre eutektische Kurve Coffein-Antipyrin-zitronensaures Antipyrin erreicht wird. Längs dieser Kurve erfolgt dann neben Krystallisation der letzten Reste von Coffein und Antipyrin die Abscheidung des in geringer Menge vorhandenen zitronensauren Antipyrins.

Chemisch dürfte also das Migränin aufzufassen sein als ein Gemenge von Coffein und Antipyrin, neben geringen Mengen von zitronensaurem Antipyrin, strukturell besteht es der Hauptsache nach aus dem feinkrystallinen binären Eutektikum von Coffein und Antipyrin, in das relativ kleine Mengen einerseits des überschüssigen primär abgeschiedenen Antipyrins, anderseits das zuletzt abgeschiedene ternäre Eutektikum von Coffein-Antipyrin-zitronensaures Antipyrin eingebettet sein werden.

¹ Über die Bildung von Verbindungen von Antipyrin mit Säuren, vergl. R. Kremann und H. Marktl, Monatsh. f. Chem. 41, 1, 1920. Unsere Versuche, das Zustandsdiagramm Zitronensäure-Antipyrin aufzunehmen, scheiterten an der Viskosität der Schmelzen, sobald der Gehalt an Zitronensäure wenige Gewichtsprocente betrug.

Es ist bekannt, dass die Löslichkeit von Antipyrin in Wasser mit der Temperatur abnimmt. Diese Eigenschaft ist für die Kristallisation von Antipyrin aus wässrigen Lösungen von großer Bedeutung. Die Kristallisation erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen, da die Löslichkeit dann sehr gering ist.

Die Kristallisation von Antipyrin aus wässrigen Lösungen erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen. Die Kristallisation erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen, da die Löslichkeit dann sehr gering ist. Die Kristallisation erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen, da die Löslichkeit dann sehr gering ist.

Die Kristallisation von Antipyrin aus wässrigen Lösungen erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen. Die Kristallisation erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen, da die Löslichkeit dann sehr gering ist. Die Kristallisation erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen, da die Löslichkeit dann sehr gering ist.

Die Kristallisation von Antipyrin aus wässrigen Lösungen erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen. Die Kristallisation erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen, da die Löslichkeit dann sehr gering ist. Die Kristallisation erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen, da die Löslichkeit dann sehr gering ist.

Die Kristallisation von Antipyrin aus wässrigen Lösungen erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen. Die Kristallisation erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen, da die Löslichkeit dann sehr gering ist. Die Kristallisation erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen, da die Löslichkeit dann sehr gering ist.

Die Kristallisation von Antipyrin aus wässrigen Lösungen erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen. Die Kristallisation erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen, da die Löslichkeit dann sehr gering ist. Die Kristallisation erfolgt am besten bei niedrigen Temperaturen, da die Löslichkeit dann sehr gering ist.

Übe
Kon
Die
Dini
R
das
mit
seits
stellu
deran
Einfü
über
und
Nitro
daß
und
im
Bildu
daß
Auf
Farb
stan
Affin
o

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XLI. Mitteilung

Die binären Lösungsgleichgewichte der isomeren Dinitrotoluole mit Aminen, beziehungsweise Kohlenwasserstoffen

Von

Robert Kremann, Eugen Hönigsberg und Otto Mauermann

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 21 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1923)

Bei Einführung einer genügenden Zahl von Nitrogruppen in das Benzol und Toluol werden die entstehenden Nitrokörper befähigt, mit Aminen einerseits, mit gewissen Kohlenwasserstoffen andererseits in Verbindungen zusammenzutreten.

Ohne daß wir uns zunächst irgend welche präzisierte Vorstellungen über die Art der Bindungsverhältnisse in den Verbindungen derartiger Komponenten machen, dürfen wir sagen, daß durch Einführung der Nitrogruppen der totale Affinitätsunterschied gegenüber Aminen, beziehungsweise Kohlenwasserstoffen erhöht wird, und zwar in steigendem Maße mit steigender Zahl der eingeführten Nitrogruppen.

Die Einführung einer Nitrogruppe wirkt hier so schwach, daß z. B. Nitrobenzol und *p*-Nitrotoluol fast ausnahmslos mit Aminen und Kohlenwasserstoffen einfache Eutektika, also keine Verbindungen im festen Zustande bilden. Es kommt hier vermutlich nur zur Bildung von Verbindungen in so geringen Konzentrationsbeträgen, daß es nicht zur Abscheidung derselben im festen Zustande kommt. Auf die Bildung von Verbindungen überhaupt darf man nach der Farbentiefung bei Mischung beider Komponenten im flüssigen Zustande schließen.

Andrerseits wird bei Einführung dreier Nitrogruppen der Affinitätsunterschied dermaßen gesteigert, z. B. β -Trinitrobenzol und

1, 2, 4-Trinitrotoluol mit fast allen untersuchten Aminen, beziehungsweise Kohlenwasserstoffen zu wohldefinierten, meist homogen schmelzenden Verbindungen zusammentreten.

Bei Einführung zweier Nitrogruppen liegt die Affinitätssteigerung zwischen den beiden oben skizzierten Fällen. Die durch Einführung von zwei Nitrogruppen bewirkte Affinitätssteigerung führt zu Werten der gleichen Größenordnung, wie es die hemmenden Wirkungen sind, die der Bildung von Verbindungen entgegenwirken, und die von dem Einen von uns als sterische Valenzbehinderung bezeichnet, einmal von der räumlichen Stellung der Substituenten im Molekül, aber auch von deren molekularen Teilvolumen, ihrem Werte und ihrer Wirkung nach abhängen.

Während also bei Einführung dreier Nitrogruppen die Steigerung des Affinitätsunterschiedes so groß ist, daß fast immer die sterischen valenzbehindernden Einflüsse beider Komponenten besiegt werden, kommt es bei Verwendung von Dinitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols, nur bei solchen Stellungen der Substituenten zur Bildung von Verbindungen in derartigen Beträgen, daß es zu ihrer Abscheidung im festen Zustande kommt, wenn die räumliche Anordnung der Atome im Molekül dermaßen ist, daß die sterische Valenzbehinderung zurücktritt und die Einzelaaffinitäten der Komponente sich frei entfalten können. Als solche günstige Bedingungen für ein tunliches Zurücktreten sterisch valenzbehindernder Einflüsse wurden auf Grund zahlreicher Erfahrungen erkannt:

1. symmetrische Verteilung der Substituenten im Molekül;
2. geringes molekulares Teilvolumen der Substituenten.

Im besonderen hatte sich für das Verhalten der isomeren Dinitrotoluole nach diesen Gesichtspunkten ergeben, daß von den vier Isomeren: 1, 2, 4, 1, 2, 6, 1, 3, 5 und 1, 3, 4 die günstigsten Verhältnisse bei dem symmetrisch gebauten 1, 3, 5-, die ungünstigsten Verhältnisse bei dem asymmetrischesten 1, 2, 6-Isomeren für die Valenzbestätigung gegeben sein werden, während die beiden übrigen Isomeren eine zwischenliegende Stellung einnehmen. In den beiden letzten Fällen wird es im besonderen wieder von dem Charakter der zweiten Komponente abhängen, ob es zur Bildung von Verbindungen kommt oder nicht, und es wird zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande eher beim 1, 2, 4-Dinitrotoluol eine günstige Voraussetzung vorliegen, weil die für die Verbindungsfähigkeit bestimmenden NO_2 -Gruppen in der günstigeren *m*-Stellung sind, während sie beim 1, 3, 4-Isomeren in *o*-Stellung sich befinden.

Nach den bisherigen in dieser Mitteilungsfolge wiedergegebenen Untersuchungen hatte sich ergeben, daß 1, 2, 4-Dinitrotoluol mit Naphthalin, Acenaphthen und α -Naphthylamin je eine Verbindung, mit Anilin, β -Naphthylamin, Benzol und Anthracen, Phenanthren, Fluoren, ein einfaches Eutektikum, 1, 3, 5-Dinitrotoluol mit Naphthalin und Anilin eine Verbindung, 1, 3, 4-Dinitrotoluol mit Naphthalin und Anilin,

Phenanthren und ebenso das 1, 2, 6-Dinitrotoluol mit Benzol, Naphthalin, Phenanthren sowie Anilin bloß ein einfaches Eutektikum geben.

Zur Vervollständigung dieses Tatsachenmaterials wurden mit O. Mauermann die Zustandsdiagramme der Systeme von:

1, 2, 6-Dinitrotoluol mit α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, Anthracen und *p*-Toluidin, sowie von 1, 2, 4-Dinitrotoluol mit *p*-Toluidin;

mit Höningsberg die der Systeme von:

1, 2, 6-Dinitrotoluol mit Fluoren und Acenaphthen, von 1, 3, 4-Dinitrotoluol mit Anilin, *p*-Toluidin, α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, Acenaphthen, Fluoren, Anthracen, sowie von 1, 3, 5-Dinitrotoluol mit Anilin, *p*-Toluidin, β -Naphthylamin, α -Naphthylamin, Acenaphthen, Fluoren und Anthracen untersucht.

Auf Grund der im experimentellen Teil wiedergegebenen Versuche und ihrer graphischen Darstellung in den Figuren 1 bis 21 ergibt sich das folgende Bild:

1, 3, 5-Dinitrotoluol gibt ebenso wie mit Anilin und Naphthalin, mit *p*-Toluidin, α -, β -Naphthylamin und Acenaphthen je eine äquimolekulare Verbindung, nur mit Fluoren und Anthracen einfache Eutektika. Es handelt sich bei den beiden letztgenannten Stoffen um Kohlenwasserstoffe, welche dem Nitrokörper ziemlich die schwächsten Restvalenzen zur Verfügung stellen, wie in der XXXIV. Mitteilung ausgeführt,¹ indem beispielsweise Anthracen selbst mit 1, 2, 4-Trinitrotoluol nur mehr ein einfaches Eutektikum gibt.

1, 2, 6-Dinitrotoluol gibt mit keiner der untersuchten zweiten Komponenten (Anilin, *p*-Toluidin, α - und β -Naphthylamin, Benzol, Naphthalin, Acenaphthen, Phenanthren, Anthracen und Fluoren) Verbindungen im festen Zustande, sondern nur einfache Eutektika.

Ganz ebenso verhält sich das 1, 3, 4-Dinitrotoluol. Es geht also aus diesen Ergebnissen hervor, daß entsprechend unseren Erwartungen das 1, 3, 5-Dinitrotoluol den günstigsten molekularen Bau, das 1, 2, 6-Isomere ebenso wie das 1, 3, 4-Isomere den ungünstigsten zur freien Valenzbetätigung aufweist.

Die oben skizzierte zwischenliegende Stellung des 1, 2, 4-Dinitrotoluols kennzeichnet sich also dadurch, daß 1, 2, 4-Dinitrotoluol nur mit jenen Stoffen zu Verbindungen zusammentritt, welche ihm die kräftigsten Restvalenzen entgegenbringen, die ihrerseits wieder von deren molekularem Bau abhängen, d. h. von den Kohlenwasserstoffen, das Naphthalin und Acenaphthen von den Aminen, das α -Naphthylamin. Es ist aus den früheren Mitteilungen bekannt, daß von den beiden Naphthylaminen das α -Naphthylamin in stärkerem Maße zur Bildung von Verbindungen neigt als das β -Naphthylamin. Dies geht z. B. auch aus dem Verhalten der beiden Naphthylamine, 1, 3, 5-Dinitrotoluol gegenüber hervor. Während, wie Fig. 16 es zeigt,

¹ Monatshefte für Chemie, 42, 182, 1921.

1, 3, 5-Dinitrotoluol mit α -Naphthylamin eine äquimolekulare Verbindung weiteren Existenzbereiches primärer Krystallisation und geringer Dissoziation im Schmelzfluß liefert, zeichnet sich die Verbindung mit β -Naphthylamin durch ein erheblich kleines Gebiet primärer Krystallisation und so weitgehende Dissoziation im Schmelzfluß aus, daß die Schmelzlinie der Verbindung praktisch horizontal verläuft. (Vgl. Fig. 17.)

Auch die vielfach beobachtete Tatsache, daß *p*-Toluidin jedenfalls infolge sterischer Behinderung durch die das Molvolumen vergrößernde CH_3 -Gruppe eine geringere Neigung hat, mit elektro-negativeren Komponenten zu Verbindungen im festen Zustande zusammenzutreten, als das Anilin, spiegelt sich im Verhalten dieser beiden Stoffe 1, 3, 5-Dinitrotoluol gegenüber wieder.

Wenngleich auch hier beide Amine mit 1, 3, 5-Dinitrophenol Verbindungen geben, so ersieht man aus dem Vergleich der beiden Figuren 14 und 15, daß die Verbindung mit Anilin ein erheblich größeres Existenzbereich ihrer primären Krystallisation aufweist und homogen schmilzt, während die Verbindung mit *p*-Toluidin ein geringeres Existenzbereich ihrer primären Krystallisation aufweist und infolge ihrer erheblicheren Dissoziation im Schmelzfluß sich durch einen Umwandlungspunkt kennzeichnet.

Experimenteller Teil.

1. Die Systeme mit 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Das zur Aufnahme der Zustandsdiagramme verwendete 1, 3, 4-Dinitrotoluol wurde nach der Vorschrift von Beilstein und Kuhlberg aus *m*-Nitrotoluol hergestellt.

Die in den Figuren 1 bis 7 dargestellten Zustandsdiagramme, wie sie auf Grund der in den Tabellen I bis VII wiedergegebenen Versuchsergebnisse konstruiert wurden, bestehen ausschließlich aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten. Verbindungen derselben scheiden sich in festem Zustande nicht ab. Die Lage der Eutektika ist die folgende:

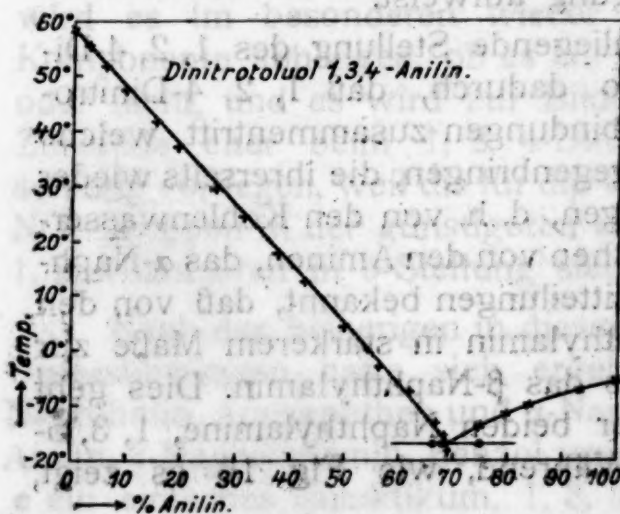


Fig. 1.

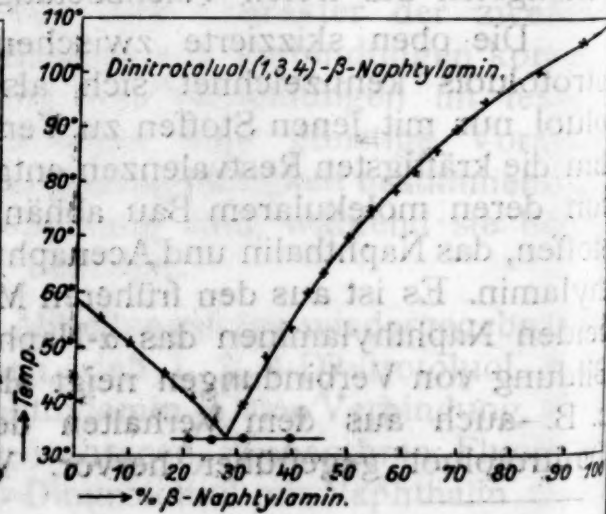


Fig. 2.

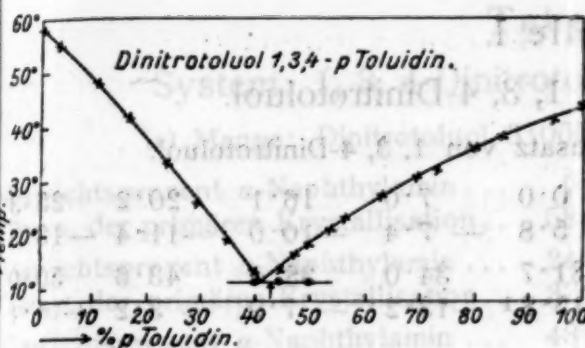


Fig. 3.

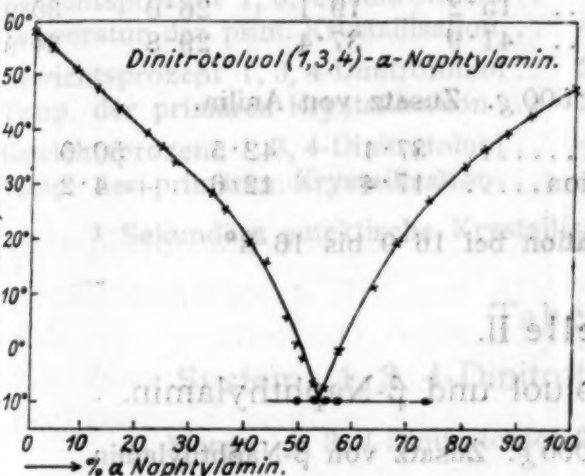


Fig. 4.

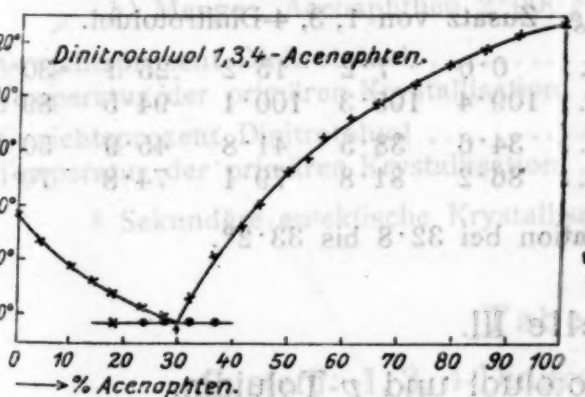


Fig. 5.

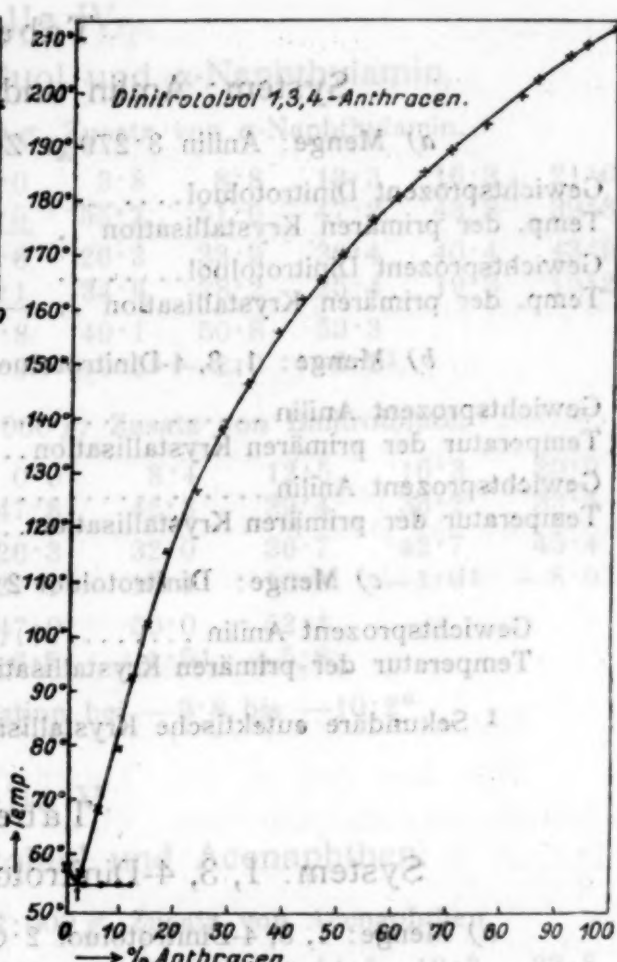


Fig. 6.

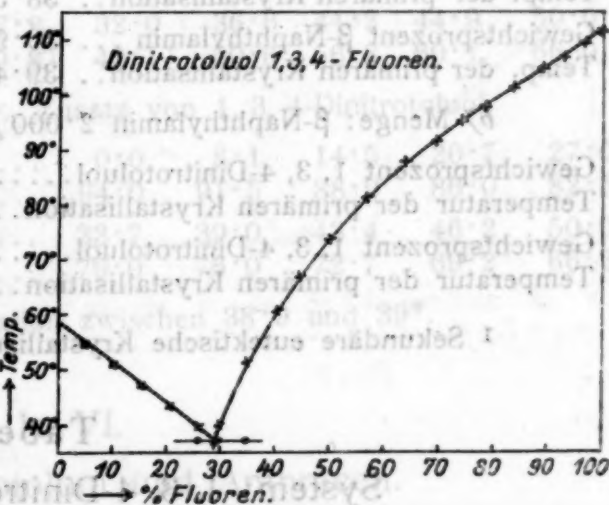


Fig. 7.

Im System:

1,3,4-Dinitrotoluol-Anilin

» *p*-Toluidin

» β -Naphthylamin

» α -Naphthylamin

» -Acenaphthen

» -Anthracen

» -Fluoren

bei -17° u. 69% Anilin,

» $+11^{\circ}$ » 41% *p*-Toluidin,

» 33° » 28% β -Naphthylamin,

» -10° » 54% α -Naphthylamin,

» 39° » 30% Acenaphthen,

» 55° » 2% Anthracen,

» 37° » 29% Fluoren.

Tabelle I.

System: Anilin und 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

a) Menge: Anilin 3·279 g. Zusatz von 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	0·0	7·0	16·1	20·2	25·3
Temp. der primären Krystallisation ..	— 5·8	— 7·4	— 10·0	— 11·4	— 13·5 ¹
Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	31·7	34·0	38·4	43·6	50·0
Temp. der primären Krystallisation ..	— 15·8 ¹	— 13·2 ¹	— 7·9	— 3·2	+ 4·1

b) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 2·006 g. Zusatz von Anilin.

Gewichtsprozent Anilin	0·0	2·1	5·5	9·3
Temperatur der primären Krystallisation....	58·5	55·1	51·8	47·7
Gewichtsprozent Anilin	15·2	19·1	26·0	30·9
Temperatur der primären Krystallisation....	41·9	37·4	29·8	24·9

c) Menge: Dinitrotoluol 2·500 g. Zusatz von Anilin.

Gewichtsprozent Anilin	37·1	42·5	50·0
Temperatur der primären Krystallisation....	17·4	12·6	+ 4·2

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16·9 bis 16·8°

Tabelle II.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und β -Naphthylamin.a) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 2·000 g. Zusatz von β -Naphthylamin.

Gewichtsprozent β -Naphthylamin ...	0·0	3·6	9·7	16·0	21·0	25·2
Temp. der primären Krystallisation..	58·5	55·2	50·4	45·2	40·3 ¹	36·2 ¹
Gewichtsprozent β -Naphthylamin ...	30·9	35·0	39·3	42·2	45·4	50·0
Temp. der primären Krystallisation..	39·4 ¹	48·0	53·9 ¹	59·8	63·4	69·8

b) Menge: β -Naphthylamin 2·000 g. Zusatz von 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent 1, 3, 4-Dinitrotoluol.....	0·0	7·2	15·2	25·1	30·6
Temperatur der primären Krystallisation...	109·4	105·3	100·1	94·5	89·2
Gewichtsprozent 1, 3, 4-Dinitrotoluol.....	34·6	38·5	41·8	45·9	50·0
Temperatur der primären Krystallisation...	86·2	81·8	79·1	74·8	70·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32·8 bis 33·2°.

Tabelle III.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und *p*-Toluidin.a) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 1·500 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent Toluidin	0·0	3·2	10·8	16·5	23·5
Temperatur der primären Krystallisation...	58·5	55·0	48·2	41·8	33·4
Gewichtsprozent Toluidin	29·5	34·7	39·8	44·5	49·6
Temperatur der primären Krystallisation...	26·1	19·6	13·0 ¹	13·5 ¹	18·2 ¹

b) Menge: *p*-Toluidin 1·500 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	5·0	14·5	20·0	26·0
Temperatur der primären Krystallisation...	44·0	41·6	38·6	36·1	32·0
Gewichtsprozent Dinitrotoluol	30·5	37·0	43·2	46·2	52·3
Temperatur der primären Krystallisation...	30·5	27·5	23·8	21·0	15·8 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 11·2 bis 11·4°

Tabelle IV.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und α -Naphthylamin.a) Menge: Dinitrotoluol 3·000 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin ...	0·0	3·8	8·8	12·3	16·3	21·6
Temp. der primären Krystallisation ..	58·5	55·2	51·0	47·2	43·8	39·8
Gewichtsprozent α -Naphthylamin ...	24·6	26·3	33·9	36·4	40·4	43·9
Temp. der primären Krystallisation ..	37·1	34·6	28·2	25·4	19·3	15·2
Gewichtsprozent α -Naphthylamin ...	48·8	49·1	50·8	53·3		
Temp. der primären Krystallisation ..	5·6 ¹	+0·5 ¹	—2·0	—6·2 ¹		

b) Menge: α -Naphthylamin 2·000 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent 1, 3, 4-Dinitrotoluol ..	0·0	8·4	12·5	16·3	20·0
Temperatur der prim. Krystallisation ..	47·8	42·3	39·4	36·2	33·4
Gewichtsprozent 1, 3, 4-Dinitrotoluol ..	26·3	32·0	36·7	42·7	45·4
Temp. der primären Krystallisation ...	27·1 ¹	19·4	10·9	—1·0 ¹	—8·0 ¹
Gewichtsprozent 1, 3, 4-Dinitrotoluol ..	47·0	50·0	52·4		
Temp. der primären Krystallisation, ...	—6·7 ¹	+1·5 ¹	+5·8		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei —9·8 bis —10·2°

Tabelle V.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und Acenaphthen.

a) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 2·000 g. Zusatz von Acenaphthen.

Gewichtsprozent Acenaphthen	0·0	4·7	10·5	14·5	18·2	23·8
Temp. der primären Krystallisation...	58·5	53·2	49·2	46·2	44·0 ¹	41·0 ¹
Gewichtsprozent Acenaphthen	27·8	32·0	36·6	41·2	44·9	50·0
Temp. der primären Krystallisation...	39·8 ¹	43·1 ¹	50·6	56·8	60·1	66·0

b) Menge: Acenaphthen 2·000 g. Zusatz von 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	8·1	14·5	20·7	27·0
Temperatur der primären Krystallisation...	94·0	91·5	88·9	86·0	82·5
Gewichtsprozent Dinitrotoluol	33·7	39·0	43·4	46·2	50·0
Temperatur der primären Krystallisation....	79·0	76·0	72·7	69·2	66·2

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 38·9 und 39°.

Tabelle VI.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und Anthracen.

a) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 1·500 g. Zusatz von Anthracen.

Gewichtsprozent Anthracen	0·0	2·9	6·1	9·9	12·0	15·0	18·3
Temp. der prim. Krystallisation.	58·5	56·1 ¹	68·2 ¹	79·5	92·8 ¹	102·3	115·2
Gewichtsprozent Anthracen	23·2	28·0	32·8	38·2	42·5	46·0	50·0
Temp. der prim. Krystallisation.	126·4	138·1	146·1	156·4	162·1	165·8	170·5

b) Menge: Anthracen 1·500 g. Zusatz von 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	5·1	8·6	14·7	17·5	24·0
Temp. der primären Krystallisation .	212·0	209·2	205·7	202·2	199·6	194·5
Gewichtsprozent Dinitrotoluol	30·2	35·2	40·0	44·2	50·0	
Temp. der primären Krystallisation .	189·6	185·2	180·7	176·4	170·8	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55·0 bis 55·2°.

Tabelle VII.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und Fluoren.

a) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 1·000 g. Zusatz von Fluoren.

Gewichtsprozent Fluoren.....	50·0	4·7	10·0	15·3	20·3	25·9
Temp. der primären Krystallisation....	58·2	54·8	51·1	47·1	43·6	39·6
Gewichtsprozent Fluoren.....	30·0	35·2	40·6	44·5	50·0	
Temp. der primären Krystallisation....	39·9 ¹	51·4 ¹	60·1	67·0	74·0	

b) Menge: Fluoren 1·000 g. Zusatz von 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	0·0	3·3	10·7	16·6	21·4	
Temperatur der primären Krystallisation...	112·0	109·8	105·1	101·2	98·1	
Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	25·8	30·3	36·0	43·5	56·0	
Temperatur der primären Krystallisation...	95·2	91·8	88·1	81·4	73·6	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37·2°.

2. Die Systeme mit 1, 2, 6-Dinitrotoluol.

Das verwendete 1, 2, 6-Dinitrotoluol war ein Kahlbaumpräparat.

Wie aus den in den Tabellen VIII bis XIII wiedergegebenen Versuchsergebnissen und ihrer graphischen Darstellung in den Figuren 8 bis 13 ersichtlich, gibt 1, 2, 6-Dinitrotoluol sowohl mit *p*-Toluidin, α -, und β -Naphtylamin, als mit Acenaphthen, Fluoren und Anthracen einfache Eutektika der folgenden Lage:

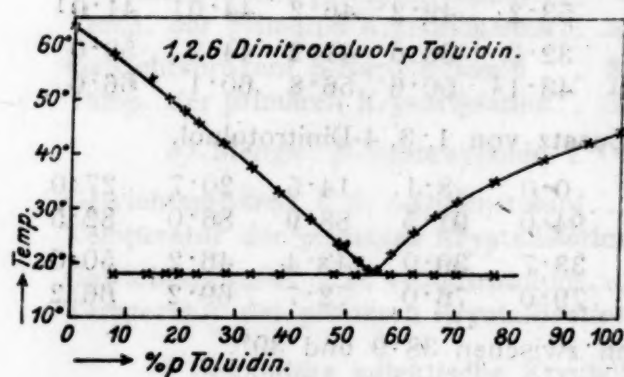


Fig. 8.

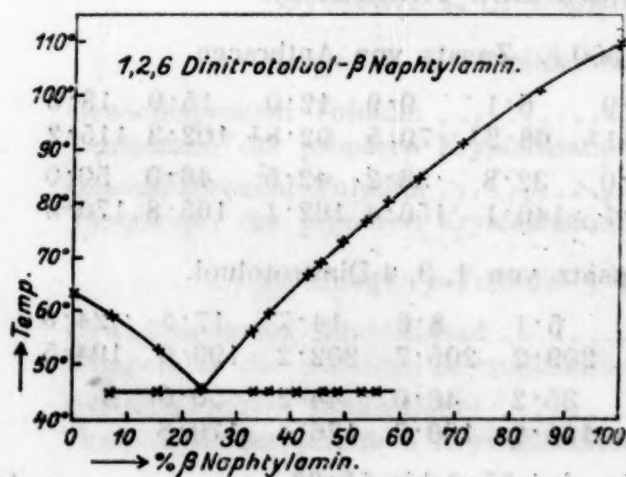


Fig. 9.

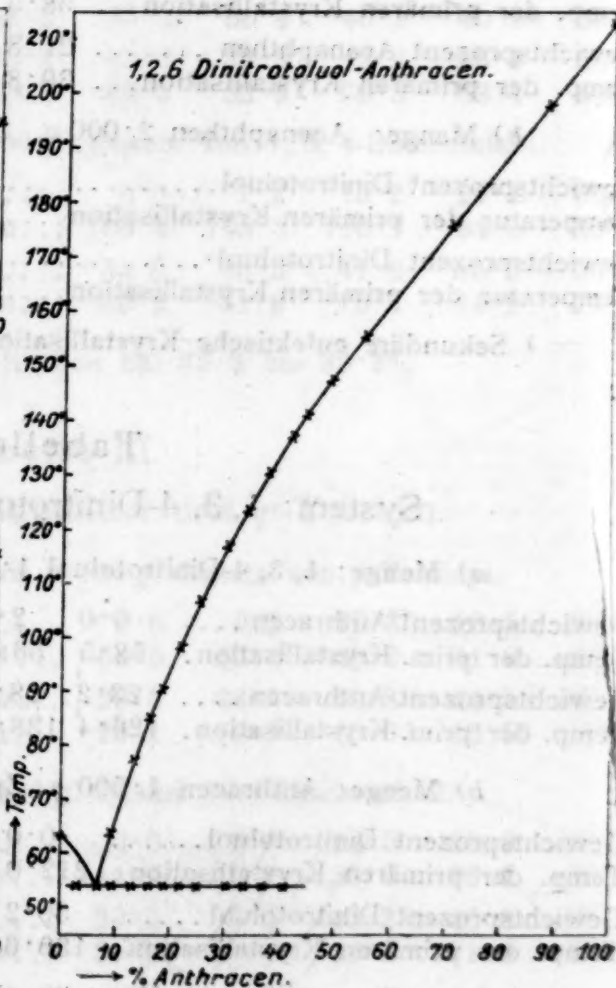


Fig. 11.

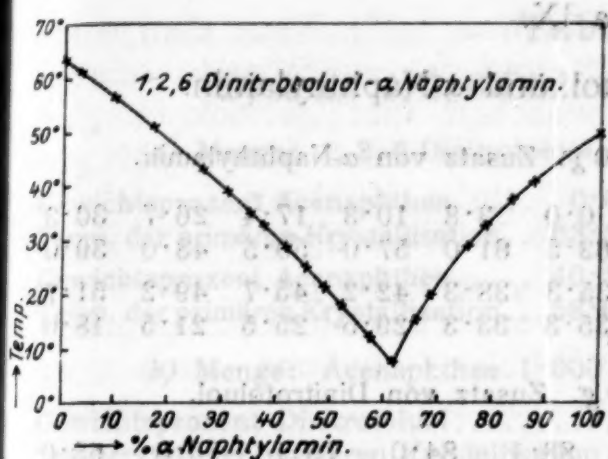


Fig. 10.

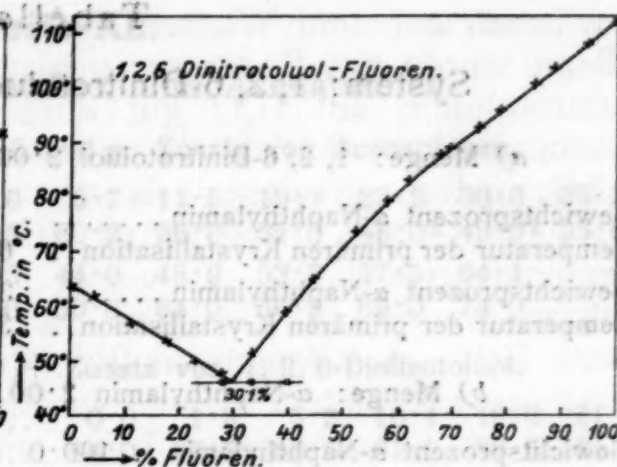


Fig. 12.

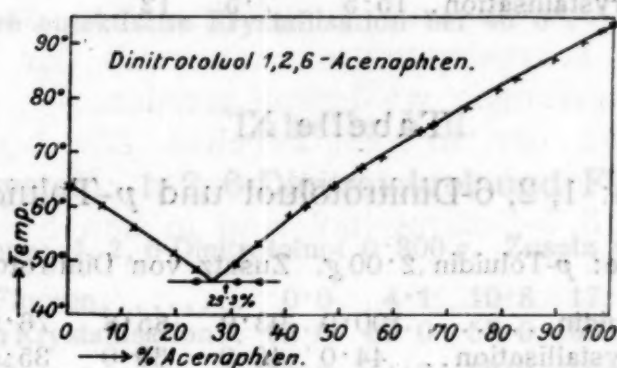


Fig. 13.

Im System:

1, 2, 6-Dinitrotoluol- <i>p</i> -Toluidin	bei 18° » 55% <i>p</i> -Toluidin
» -α-Naphthylamin	» 7.5° u. 62% α-Naphthylamin,
» -β-Naphthylamin	» 45° » 24% β-Naphthylamin,
» -Anthracen	» 54° » 6% Anthracen,
» -Fluoren	» 46° » 30% Fluoren,
» -Acenaphthen	» 46° » 27% Acenaphthen.

Tabelle VIII.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und β-Naphthylamin.

a) Menge: Dinitrotoluol 2.00 g. Zusatz von β-Naphthylamin.

Gewichtsprozent β-Naphthylamin ...	0.0	7.0	15.6	24.0	33.1	36.3
Temp. der primären Krystallisation ..	63.5	59.0	53.0 ¹	46.5 ¹	56.1 ¹	59.1 ¹
Gewichtsprozent β-Naphthylamin ...	43.0	45.5	48.6	53.8	57.6	
Temp. der primären Krystallisation ..	67.0 ¹	69.0 ¹	73.0 ¹	77.5 ¹	81.0	

b) Menge: β-Naphthylamin 2.00 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent β-Naphthylamin	100.0	85.8	71.4	63.5	56.8	48.9
Temperatur der primären Krystallisation...	110.0	101.0	91.0	85.0	80.5	73.0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 45°.

Tabelle IX.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und α -Naphthylamin.a) Menge: 1, 2, 6-Dinitrotoluol 2·00 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin	0·0	3·8	10·3	17·4	26·7	30·3
Temperatur der primären Krystallisation..	63·5	61·0	57·0	50·5	43·0	39·0
Gewichtsprozent α -Naphthylamin	35·3	38·3	42·2	45·7	49·2	51·7
Temperatur der primären Krystallisation..	35·3	33·3	29·5	25·5	21·5	18·0

b) Menge: α -Naphthylamin 2·00 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin	100·0	88·1	84·0	78·1	75·8	68·0
Temp. der primären Krystallisation	49·0	40·5	38·0	32·5	29·0	20·0
Gewichtsprozent α -Naphthylamin	66·2	61·2	57·5			
Temp. der primären Krystallisation	15·5	7·5	12			

Tabelle X.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und *p*-Toluidin.a) Menge: *p*-Toluidin 2·00 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	100·0	93·9	85·8	76·9	69·7	65·6
Temp. der primären Krystallisation..	44·0	42·0	39·0	35·0 ¹	31·6 ¹	29·0 ¹
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	62·1	57·5	55·7	53·5	51·9	47·9
Temp. der primären Krystallisation..	20·0 ¹	22·0 ¹	19·0 ¹	19·0 ¹	20·0 ¹	23·0 ¹
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	42·74	37·59	32·16	27·74	23·23	
Temp. der primären Krystallisation..	28·0 ¹	33·0 ¹	38·0 ¹	42·0 ¹	46·0 ¹	

b) Menge: Dinitrotoluol 2·00 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	0·0	7·8	14·2	17·0	20·0
Temperatur der primären Krystallisation..	63·5	59·0 ¹	54·0 ¹	50·0 ¹	48·0 ¹

¹ Vollständige eutektische Krystallisation bei 18°.

Tabelle XI.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und Anthracen.

a) Menge: Dinitrotoluol 2·00 g. Zusatz von Anthracen.

Gewichtsprozent Anthracen	0·0	2·9	7·0	9·9	13·4	16·7
Temp. der prim. Krystallisation ..	63·5	60·0 ¹	54·0 ¹	64·0 ¹	77·0 ¹	85·0 ¹
Gewichtsprozent Anthracen	18·7	22·1	25·4	30·3	34·2	38·1
Temp. der prim. Krystallisation..	90·0 ¹	98·0 ¹	107·0 ¹	117·0 ¹	124·0 ¹	130·5 ¹
Gewichtsprozent Anthracen	42·0	44·7	49·9	55·5		
Temp. der prim. Krystallisation..	137·0 ¹	141·0	147·5	155·0		

b) Menge: Anthracen 2·00 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Anthracen	100·0	87·7	70·2		
Temperatur der primären Krystallisation	212·5	198·0	176·0		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 54°.

Tabelle XII.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und Acenaphthen.

a) Menge: 1, 2, 6-Dinitrotoluol 0.800 g. Zusatz von Acenaphthen.

Gewichtsprozent Acenaphthen.....	0.0	5.7	11.5	19.1	23.2	30.6	35.2
Temp. der primären Krystallisation..	63.5	60.2	56.0	51.5	48.0	49.0	53.0
Gewichtsprozent Acenaphthen.....	40.5	44.0	48.9	53.7	57.5	64.1	
Temp. der primären Krystallisation..	58.6	60.0	64.0	66.8	69.0	74.0	

b) Menge: Acenaphthen 1.000 g. Zusatz von 1, 2, 6-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	0.0	1.3	5.2	10.1	18.0	21.0	
Temperatur der primären Krystallisation..	94.0	92.5	90.5	87.0	83.5	81.3	
Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	27.1	33.2					
Temperatur der primären Krystallisation..	78.2	75.0					

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46.0°.

Tabelle XIII.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und Fluoren.

a) Menge: 1, 2, 6-Dinitrotoluol 0.800 g. Zusatz von Fluoren.

Gewichtsprozent Fluoren.....	0.0	4.1	10.8	17.4	22.7	28.0	33.1
Temp. der primären Krystallisation..	63.6	62.0	57.0	53.5	49.9	47.5	51.5
Gewichtsprozent Fluoren.....	39.6	44.3	52.0	58.0	61.8	67.7	
Temp. der primären Krystallisation..	59.2	64.6	73.6	79.2	82.8	88.0	

b) Menge: Fluoren 1.0 g. Zusatz von 1, 2, 6-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	0.0	5.1	11.5	15.3	21.5	25.5	30.8
Temp. der prim. Krystallisation...	112.5	107.9	103.6	100.6	96.0	93.2	89.1

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46.0°.

3. Die Systeme mit 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Zur Darstellung des 1, 3, 5-Dinitrotoluols nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg (Ann. chem. Pharm., Band 158, 217) wurde *p*-Acettoluid als Ausgangsmaterial benutzt, jedoch wurde ein etwas anderer Weg eingeschlagen, da sich nach den Angaben dieser Autoren vornehmlich das entsprechende Phenol bildete.

Durch langsames Eintragen in 48.5 B.-grädiger HNO_3 bis zum Verhältnis 1:8 bei einer Temperatur von 0.0° C. (d. h. nicht zu überschreiten) wurde von uns *p*-Acettoluid zu Dinitro-*p*-Acettoluid nitriert. Die salpetersaure Lösung wurde mit Eiswasser versetzt und der gebildete orangegelbe Körper abfiltriert und durch gelindes Erwärmen mit überschüssigem Benzol von den Verunreinigungen (Nitro-Acettoluid) getrennt. Das in Benzol schwer lösliche Dinitroprodukt wurde hierauf mit Äther ausgewaschen und getrocknet. Die Verseifung geschah durch Auflösen in der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter H_2SO_4 und zwei- bis dreistündigem

Erwärmen auf dem Wasserbade (nicht über 90°). Nach dem Auskühlen wurde mit Eiswasser versetzt und das ausfallende orange Dinitrotoluidin mit H_2O gut ausgewaschen und getrocknet. Zur Diazotierung wurde der so erhaltene Körper in der 1,5fachen Menge H_2SO_4 gelöst, erkalten gelassen und unter Kühlung ($-10^{\circ}C$) absoluter Alkohol überschichtet (10fache Volummenge) und hierauf feingepulvertes KNO_3 in wenig H_2SO_4 gelöst, unter ständigem Rühren langsam eingetragen. Dann wurde das Reaktionsgemisch kurze Zeit am Wasserbade (Rückflußkühler!) erwärmt, nach dem Abkühlen mit kaltem Wasser versetzt und der entstehende Niederschlag mit konzentriertem KOH einmal aufgekocht. Hierbei geht das nebenbei gebildete Phenolat in Lösung. Der ungelöste Teil (1, 3, 5-Dinitrotoluol) wurde am Filter mit heißem Alkohol gelöst und dann mit kaltem Wasser ausgefällt. War das entstandene Produkt noch nicht schmelzpunktrein, so muß der Vorgang vom Lösen mit KOH angefangen wiederholt werden.

Die auf Grund der in den Tabellen XIV bis XX wiedergegebenen Versuchsergebnisse konstruierten Zustandsdiagramme der Systeme mit 1, 3, 5-Dinitrotoluol sind in den Figuren 14 bis 20 graphisch dargestellt.

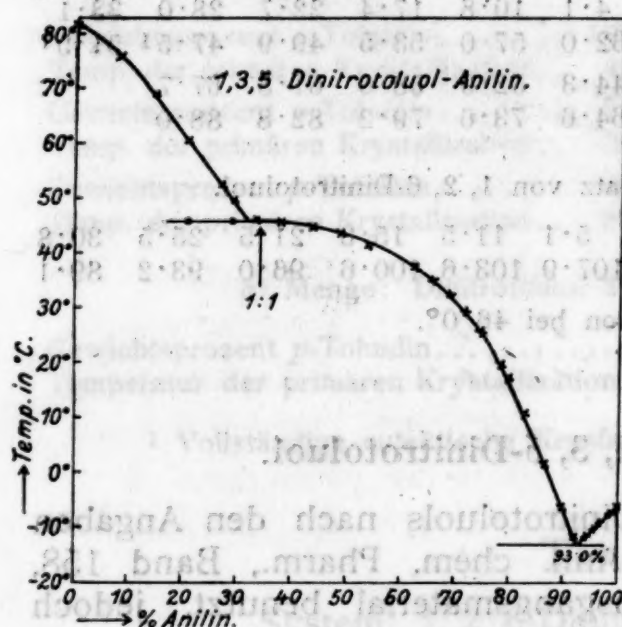


Fig. 14.

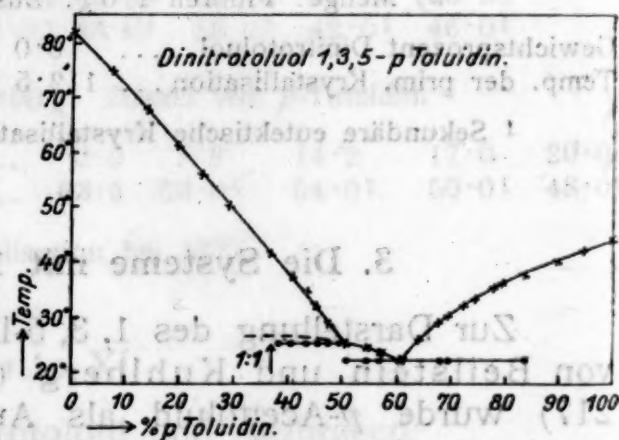


Fig. 15.

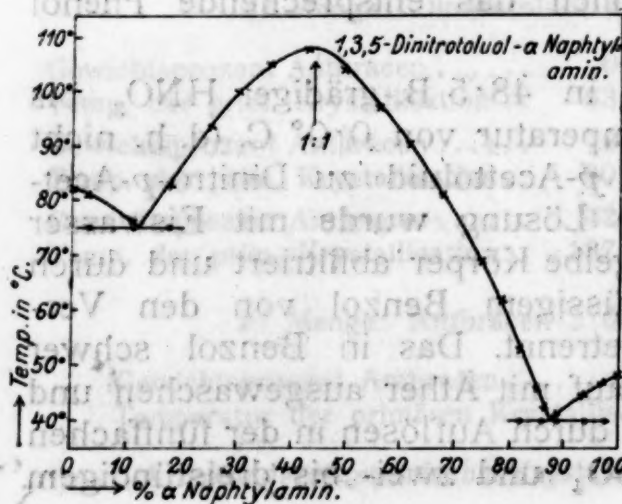


Fig. 16.

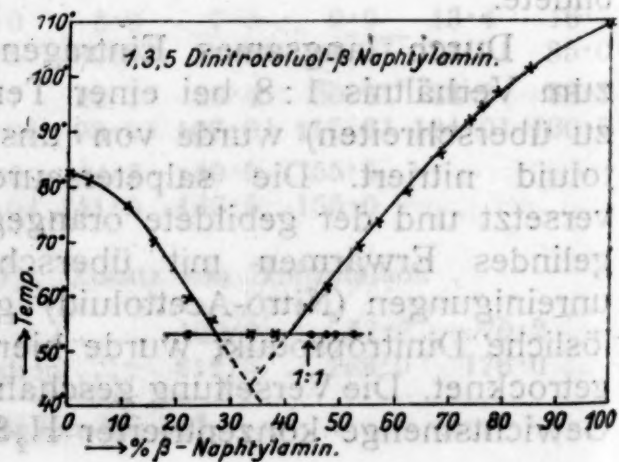


Fig. 17.

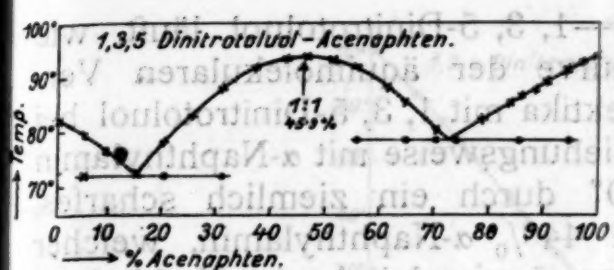


Fig. 18.

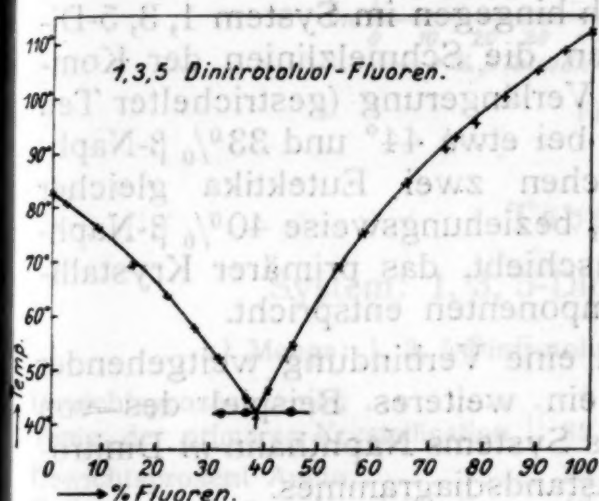


Fig. 19.

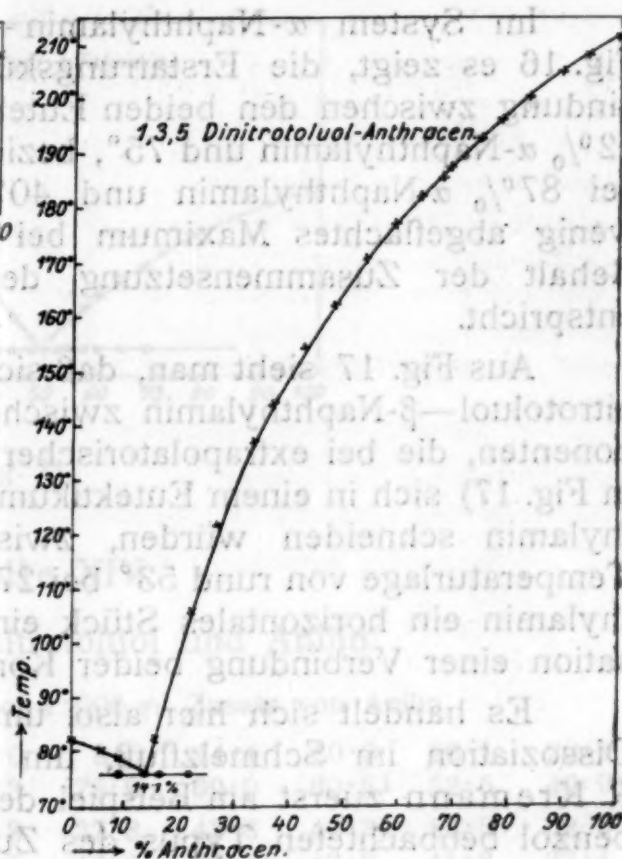


Fig. 20.

Im besonders sieht man aus Fig. 14 in grundsätzlicher Übereinstimmung mit den älteren Versuchsergebnissen von R. Kremann¹ und Rodinis, daß im System Anilin—1, 3, 5-Dinitrotoluol außer den Schmelzlinien der Komponenten, im Gebiet zwischen 46° und 32% Anilin und —13° und 92% Anilin, den beiden Eutektika einer Verbindung beider Komponenten mit 1, 3, 5-Dinitrotoluol, beziehungsweise mit Anilin, eine durch ein stark abgeflachtes Maximum bei etwa 33% Anilin und 46.5° laufende Erstarrungslinie einer Verbindung beider Komponenten vorliegt, deren Zusammensetzung die äquimolekulare sein dürfte, indem sich für eine solche ein Anilingehalt von 33.8% berechnet.

Auch im System 1, 3, 5-Dinitrophenol—*p*-Toluidin liegt, wie Fig. 15 es zeigt, außer den Erstarrungskurven der Komponenten ein dritter, primärer Erstarrung einer Verbindung beider Komponenten, entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vor, der jedoch nicht durch ein Maximum läuft, sondern vom Eutektikum mit *p*-Toluidin bei 61% *p*-Toluidin und 22° mit steigendem Dinitrotoluolgehalt zu einem Umwandlungspunkt bei 25° und 50% *p*-Toluidin ansteigt. Bei extrapolatorischer Verlängerung dieses Astes kann man zu einem Maximum bei einer Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung entsprechenden Punkt kommen, für welche sich ein Toluidingehalt von 37% berechnet und gegen deren Existenz anzunehmen keine anderweitigen Gründe sprechen.

¹ Siehe II. Mitteilung dieser Folge. Monatshefte für Chemie, 27, 125, 1906.

Im System α -Naphthylamin—1, 3, 5-Dinitrotoluol läuft, wie Fig. 16 es zeigt, die Erstarrungskurve der äquimolekularen Verbindung zwischen den beiden Eutektika mit 1, 3, 5-Dinitrotoluol bei 12% α -Naphthylamin und 75°, beziehungsweise mit α -Naphthylamin bei 87% α -Naphthylamin und 40° durch ein ziemlich scharfes, wenig abgeflachtes Maximum bei 44% α -Naphthylamin, welcher Gehalt der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung entspricht.

Aus Fig. 17 sieht man, daß sich hingegen im System 1, 3, 5-Dinitrotoluol— β -Naphthylamin zwischen die Schmelzlinien der Komponenten, die bei extrapolatorischer Verlängerung (gestrichelter Teil in Fig. 17) sich in einem Eutektikum bei etwa 44° und 33% β -Naphthylamin schneiden würden, zwischen zwei Eutektika gleicher Temperaturlage von rund 53° bei 27, beziehungsweise 40% β -Naphthylamin ein horizontales Stück einschiebt, das primärer Krystallisation einer Verbindung beider Komponenten entspricht.

Es handelt sich hier also um eine Verbindung weitgehender Dissoziation im Schmelzfluß, um ein weiteres Beispiel des von R. Kremann zuerst am Beispiel des Systems Naphthalin-*m*-Dinitrobenzol beobachteten Typus des Zustandsdiagrammes.

Es ist klar, daß hier eine exakte Ableitung der Zusammensetzung der Verbindung nicht möglich ist. Doch ist aus Analogiegründen anzunehmen, daß es sich hier um eine äquimolekulare Verbindung handelt, zumal deren Zusammensetzung mit 44% β -Naphthylamin nächstens dem Eutektikum mit β -Naphthylamin bei 40% β -Naphthylamin liegt.

Im System Acenaphthen—1, 3, 5-Dinitrotoluol liegt, wie Fig. 18 es zeigt, außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten zwischen zwei Eutektika bei 72° und 15% Acenaphthen, beziehungsweise 79° und 73% Acenaphthen eine dritte durch ein Maximum bei 94° und bei einer, einer äquimolekularen Verbindung mit 45.9% Acenaphthen entsprechenden Mischung, laufende Erstarrungskurve vor.

In den beiden Systemen von 1, 3, 5-Dinitrotoluol mit Fluoren, beziehungsweise Anthracen wird, wie Fig. 19 und 20 es zeigt, das Zustandsdiagramm ausschließlich beherrscht von den Schmelzlinien der beiden Komponenten, die sich in einfachen Eutektika bei 42° und 39% Fluoren, beziehungsweise 76° und 14% Anthracen, schneiden.

Zur Abscheidung von Verbindungen im festen Zustande kommt es also hier nicht, ebenso wenig wie im

4. System 1, 2, 4-Dinitrotoluol—*p*-Toluidin,

wo es auf Grund der Versuche in Tabelle XXI und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 21 zu einem Schnittpunkt der Schmelzlinien der Komponenten in einem einfachen Eutektikum bei 15° und 50% *p*-Toluidin kommt.

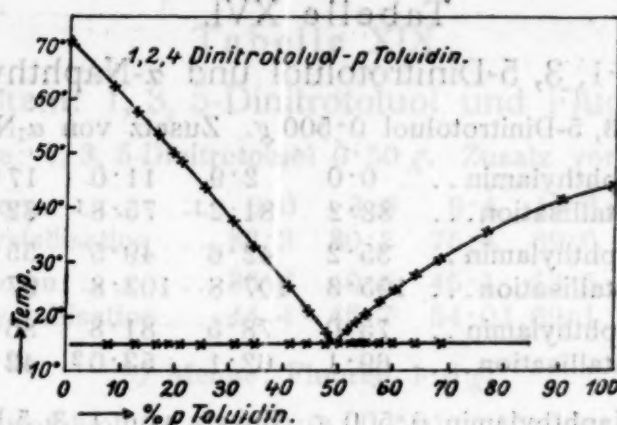


Fig. 21.

Tabelle XIV.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und Anilin.

a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 1·000 g. Zusatz von Anilin.

Gewichtsprozent Anilin	0·0	8·0	14·4	20·5	26·1	29·2
Temp. der primären Krystallisation..	82·3	75·9	69·0	60·5 ¹	52·5	49·9 ¹
Gewichtsprozent Anilin	33·8	37·8	43·6	48·3	53·5	62·0
Temp. der primären Krystallisation..	46·5	46·0	45·0	43·8	41·8	37·4
Gewichtsprozent Anilin	65·4	68·8	71·0	74·8	78·4	83·0
Temp. der primären Krystallisation..	35·2	32·5	29·5	26·0	20·0	11·0

b) Menge: Anilin 2·0926 g. Zusatz von 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	1·1	3·0	5·5
Temperatur der primären Krystallisation.....	— 5·8	— 7·5	— 9·4 ²	— 11·2 ²
Gewichtsprozent Dinitrotoluol	8·0	10·8	14·0	19·8
Temperatur der primären Krystallisation.....	— 11·4 ²	— 6·0 ²	+ 2·0	+ 18·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46·1 bis 46·0°.

² „ „ „ 12·8 „ 13·0°.

Tabelle XV.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und p-Toluidin.

a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 0·5000 g.

Gewichtsprozent Toluidin	0·0	7·4	13·5	19·3	24·0	28·9	36·4
Temp. der prim. Krystallisation..	82·0	74·9	67·6	60·8	55·5	49·9	41·0
Gewichtsprozent Toluidin	40·6	43·2	45·2	47·3	50·7	54·2	56·6
Temp. der prim. Krystallisation..	37·4 ¹	34·3 ¹	31·4 ¹	28·5 ¹	25·1 ²	23·9 ²	22·9 ²
Gewichtsprozent Toluidin	60·7	63·9	67·8	72·2	78·0		
Temp. der prim. Krystallisation..	22·0 ²	25·8 ²	29·0 ²	31·9	34·9		

b) Menge: p-Toluidin 1·000 g. Zusatz von 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol....	0·0	5·1	10·1	16·5	21·3	25·4	30·2
Temp. der prim. Krystallisation..	44·0	42·1	39·8	37·6 ¹	35·6	32·6	29·9 ¹

¹ Sekundäre Krystallisation bei 25·0°.

² „ „ „ 21·8 bis 22°.

Tabelle XVI.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und α -Naphthylamin.a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 0.500 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin...	0.0	2.9	11.0	17.6	24.8	29.4
Temp. der prim. Krystallisation...	82.2	81.2 ¹	75.8 ¹	82.8 ¹	93.8	100.0
Gewichtsprozent α -Naphthylamin...	35.2	42.6	49.5	55.7	61.5	67.7
Temp. der prim. Krystallisation...	105.3	107.8	103.8	97.5	90.8	81.1
Gewichtsprozent α -Naphthylamin...	75.0	78.5	81.8	86.1		
Temp. der prim. Krystallisation...	69.1	62.1	53.0 ²	42.2 ²		

b) Menge: α -Naphthylamin 0.500 g. Zusatz von 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	0.0	2.7	6.2	11.7
Temperatur der primären Krystallisation.....	48.8	46.9 ²	44.6	41.0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75.0°.² „ „ „ „ 40.0 bis 39.8°.

Tabelle XVII.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und β -Naphthylamin.a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 0.500 g. Zusatz von β -Naphthylamin.

Gewichtsprozent β -Naphthylamin...	0.0	3.8	10.7	15.4	21.9	26.5
Temp. der prim. Krystallisation....	82.2	81.0	76.8	69.7	59.8 ¹	55.2
Gewichtsprozent β -Naphthylamin...	33.7	38.3	44.4	47.4	53.2	57.0
Temp. der prim. Krystallisation....	53.0	53.0	58.0 ²	61.9 ²	69.1	73.0
Gewichtsprozent β -Naphthylamin...	61.8	68.2	73.5	79.0	83.9	
Temp. der prim. Krystallisation....	79.4	85.7	91.8	97.2	101.0	

b) Menge: β -Naphthylamin 1.000 g. Zusatz von 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	0.0	7.3	15.2	24.3
Temperatur der primären Krystallisation.....	108.4	105.2	101.6	94.0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 53.0°.² „ „ „ „ 52.8°.

Tabelle XVIII.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und Acenaphthen.

a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 0.500 g. Zusatz von Acenaphthen.

Gewichtsprozent Acenaphthen.....	0.0	5.4	9.2	15.4	20.3	25.8
Temp. der prim. Krystallisation....	83.2	79.4 ¹	76.6	72.6 ¹	78.4 ¹	83.0
Gewichtsprozent Acenaphthen.....	31.0	37.1	42.5	46.4	51.3	55.5
Temp. der prim. Krystallisation....	88.2 ¹	91.8	93.6	94.1	93.3 ²	92.2
Gewichtsprozent Acenaphthen.....	61.1	64.8	70.1	73.2	79.0	85.8
Temp. der prim. Krystallisation....	88.8	85.8 ²	80.3 ²	—	82.6 ²	86.6

b) Menge: Acenaphthen 0.500 g. Zusatz von 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	0.0	2.9	5.4	9.3	11.2	15.5
Temp. der prim. Krystallisation....	94.0	93.6	91.6 ²	89.5	88.2	85.5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72.0 bis 72.2°.² „ „ „ „ 78.5 „ 78.4°.

Tabelle XIX.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und Fluoren.

a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 0.50 g. Zusatz von Fluoren.

Gewichtsprozent Fluoren	0.0	3.0	9.4	15.3	21.8	27.1	31.7
Temp. der prim. Krystallisation ...	82.3	80.2	75.4	69.0	63.0	57.5	51.4 ¹
Gewichtsprozent Fluoren	36.6	40.6	45.1	53.5	58.1	65.9	72.5
Temp. der prim. Krystallisation ...	44.4 ¹	45.7	54.0 ¹	69.1	75.6	84.5	90.6

b) Menge: Fluoren 1.0 g.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0.0	5.0	10.0	16.3	21.1	25.4
Temp. der prim. Krystallisation	112.2	108.4	104.8	100.3	95.6	92.4

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 41.9 bis 42.1°.

Tabelle XX.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und Anthracen.

a) Menge: Dinitrotoluol 0.500 g. Zusatz von Anthracen.

Gewichtsprozent Anthracen	0.0	5.6	8.9	13.5	15.1	21.9
Temp. der prim. Krystallisation ...	82.3	80.0	79.5 ¹	75.8 ¹	81.8 ¹	105.8 ¹
Gewichtsprozent Anthracen	26.8	33.3	36.4	42.4	47.9	53.6
Temp. der prim. Krystallisation ...	122.0	137.0	143.6	154.4	162.1	171.0
Gewichtsprozent Anthracen	59.0	63.3	67.8	68.8		
Temp. der prim. Krystallisation ...	177.6	181.8	185.8	186.7		

b) Menge: Anthracen 1.0 g.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	1.3	5.1	10.7	16.6	21.4	25.5
Temp. der prim. Krystallisation	212.0	209.0	205.5	200.9	196.2	193.0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75.8 bis 76.0°.

Tabelle XXI.

System: 1, 2, 4-Dinitrotoluol und *p*-Toluidin.a) Menge: 1, 2, 4-Dinitrotoluol 2.00 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	0.0	8.3	12.7	16.3	19.7	20.6
Temp. der prim. Krystallisation ...	71.0	62.0	57.5	53.0	50.0	49.0
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	25.4	34.4	44.5	47.7	48.0	
Temp. der prim. Krystallisation ...	43.5	33.0	21.0	19.0	17.0	

b) Menge: *p*-Toluidin 2.00 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	100.0	90.5	76.1	68.0	63.9	59.5
Temp. der prim. Krystallisation ...	44.0	42.0	36.0	30.0	28.0	25.0
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	57.5	54.8	53.3	51.7	50.1	39.5
Temp. der prim. Krystallisation ...	23.0	20.5	19.0	18.0	15.5	25.0
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	30.4					
Temp. der prim. Krystallisation ...	37.5					

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 15.5°.